

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Marie BESSIÈRE

Licencié ès-Sciences - Ingénieur E.N.S.C.M.

Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Montpellier

PREMIÈRE THÈSE :

Étude de la désamination nitreuse
en série spirannique homocyclique

DEUXIÈME THÈSE :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 28 Mars 1966 devant la Commission d'examen

MM. MOUSSERON	Professeur	Président
CHRISTOL	Professeur	} Examineurs
LAMATY	Professeur	

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Marie BESSIÈRE

Licencié ès-Sciences - Ingénieur E.N.S.C.M.

Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Montpellier

PREMIÈRE THÈSE :

Étude de la désamination nitreuse
en série spirannique homocyclique

DEUXIÈME THÈSE :

Proposition donnée par la Faculté :

Soutenues le 28 Mars 1966 devant la Commission d'examen

MM. MOUSSERON Professeur

Président

CHRISTOL

Professeur

LAMATY

Professeur

} Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Doyen

B. CHARLES

Assesseurs

R. JOUTY, J. FALGUEIRETTES

Doyen Honoraire

P. MATHIAS

Professeurs Honoraires

MM. R. JACQUES, M. CASTERAS, E. CARRIERE, E. TURRIERE, J. SOULA, G. DENIZOT, J. GRANIER

Professeurs Titulaires

MM. M. MOUSSERON	Chimie Organique	MM. J. MOTTE	Biologie Végétale
L. EMBERGER	Botanique	R. JOUTY	Physique
Ch. BOUHET	Physique	P. DUMONTET	Physique
P. MATHIAS	Zoologie et Biologie Générale	R. LEGENDRE	Zoologie
J.P. ROIG	Physique	I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie	A. CASADEVALL	Chimie Organique
Mlle O. TUZET	Zoologie	B. PISTOULET	Physique
Mlle G. CAUQUIL	Chimie	Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
MM. G. COUCHET	Mécanique Supérieure	A. POTIER	Chimie Minérale
J. SALVINIEN	Chimie-Physique	R. LAFONT	Physique
Mlle A.M. VERGNOUX	Physique	R. JACQUIER	Chimie
MM. J. AVIAS	Géologie	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
P. VIELES	Chimie	Mme J. CHARLES	Mathématiques
J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U.P.)	MM. P. CAILLON	Physique
E. KAHANE	Chimie Biologique	J. ROUZAUD	Chimie
J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle	Ch. SAUVAGE	Botanique
B. CHARLES	Mathématiques Pures	H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
		A. MARTINEAU	Mathématiques

Professeurs sans chaire

Mme M.L. de POUQUES	Botanique (C.S.U.P.)	MM. P. DEMANGEON	Géologie
M. P. MURAUOUR	Géophysique Appliquée	A. BONNET	Botanique
Mme M. LAFON	Mathématiques	A. SAVELLI	Physique
MM. M. MATTAUER	Géologie	G. DELOUPY	Physique
G. TOURNE	Chimie	L. GRAMBAST	Botanique
L. EUZET	Zoologie (C.S.U.P.)	J.P. LAFON	Mathématiques
J. REMY	Géologie	Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U.P.)
Mme G. VERNET	Biologie Animale	M. E. GROUBERT	Physique
M. H. ANDRILLAT	Astronomie	Mme H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique

Maîtres de Conférences

MM. A. STEINER	Psychophysologie	Mlle A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U.P.)
G. LAMATY	Chimie	MM. N. ROBY	Mathématiques (C.S.U.P.)
R. GAUFRES	Chimie	P. MOLINO	Mathématiques
F. PROUST	Géologie	Mlle N. PIREYRE	Physiologie Végétale
A. BASSOMPIERRE	Physique	MM. L. CECCHI	Physique
R. MARTY	Physiologie Animale	F. DURAND	Chimie (C.S.U.P.)
M. MAURIN	Chimie	G. BOUGNOT	Physique
J.J. SOULIER	Chimie	Y. GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U.P.)
J. PARIS	Biologie Animale (C.S.U.P.)	F. BOMBRE	Physique (C.S.U.P.)

Chargés D'enseignement

M. M. LEFRANC	Mathématiques	M. A. STURER	Mathématiques
---------------	---------------	--------------	---------------

Secrétaire Principal

M. E. SIAU



AYANT D'ÊTRE

A tous les miens

en témoignage d'affection et de reconnaissance

A Monsieur le Professeur MOUSSERON
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
Membre correspondant de l'Académie des Sciences.

A Monsieur le Professeur CHRISTOL
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier
Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

A Monsieur le Professeur LAMATY
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Montpellier

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier dirigée par le Professeur MOUSSERON. Mon orientation vers la chimie organique s'est décidée grâce à la qualité de son enseignement. Je lui suis très reconnaissant de l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse et profonde gratitude.

C'est sous la direction de Monsieur le Professeur CHRISTOL que ces recherches ont été effectuées. Je lui adresse tous mes remerciements pour m'avoir accepté dans son Laboratoire. Son inlassable activité de chercheur et sa rigueur scientifique resteront pour moi un exemple ; je suis heureux de l'assurer de mon attachement et de ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur LAMATY qui a aimablement accepté de juger cette thèse et a guidé la réalisation de mon second sujet.

Je remercie amicalement mes camarades de laboratoire qui ont rendu agréable l'exécution de ce travail et tous ceux qui en ont facilité la réalisation notamment les Services de microanalyse et de spectrographie.

J. M. B.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548305_0011

INTRODUCTION

Les composés α -spiranniques présentent un grand intérêt en ce sens qu'ils contiennent un système néopentylique secondaire dans une double chaîne alicyclique. Les transpositions affectant ce système lors des réactions acidocatalysées se traduiront ici par une modification des chaînes carbonées cycliques où l'on pourra mettre en évidence l'influence de la dimension des cycles. L'étude systématique de ces composés a été entreprise au laboratoire ; ainsi est analysé leur comportement dans les réactions de RITTER (1), de solvolysé (2), d'isomérisation (3), de déshydratation et de désamination nitreuse. Ces deux dernières réactions ont constitué l'objet de notre étude.

L'action de l'acide nitreux sur les amines α -spiranniques a déjà été envisagée par CHRISTOL et COT (4), mais tous les problèmes posés n'ont pu être résolus. En particulier les alcools formés au cours de la réaction n'ont pas été étudiés. Ils ont été oxydés dans le but d'obtenir les cétones correspondantes ; les résultats obtenus n'ont fourni que des réponses partielles.

Nous avons repris cette étude et envisagé la désamination nitreuse de quatre amines α -spiranniques : la spiro[4,5]décanamine-6 1, la spiro[4,4]nonamine-1 2, la spiro[4,5]décanamine-1 3 et la spiro[5,5]undécanamine-1 4. Dans un premier chapitre, nous décrirons de façon très détaillée la réaction d'une amine particulière : la spiro[4,5]décanamine-6 1 ; le second chapitre sera consacré à l'étude simplifiée des trois suivantes. Le dernier chapitre enfin constitue une discussion des résultats obtenus.

Au départ, nous avons réalisé les désaminations en milieu perchlorique aqueux selon la méthode mise au point par COT (8) ; elle fournit essentiellement des hydrocarbures éthyléniques et des alcools. Ces deux fractions ont été résolues en leurs constituants par chromatographie en phase liquide sur colonne d'alumine dans le cas des alcools et sur colonne de silice imprégnée de nitrate d'argent dans le cas des oléfines. Pour identifier les produits de la réaction nous avons d'abord déterminé l'ensemble des solutions permises par la structure de l'amine, puis synthétisé chacun des composés théoriquement possibles ; le problème est relativement simple pour les alcools, mais très délicat en ce qui concerne les hydrocarbures éthyléniques, les voies chimiques conduisant en général à des mélanges d'isomères. Finalement, les échantillons obtenus sont comparés aux produits de désamination au moyen des techniques de chromatographie en phase vapeur, de

chromatographie en couche mince et de spectrographies I.R. et R.M.N.

Après cette étude qualitative, nous avons envisagé l'étude quantitative de la désamination et discuté les principaux phénomènes observés.

CHAPITRE I

DÉSAMINATION NITREUSE DE LA SPIRO [4, 5] DECANAMINE-6

1 - REACTION AVEC L'ACIDE NITREUX

La désamination de la spiro[4, 5]décanamine-6 1 en milieu acide perchlorique aqueux fournit un mélange de produits bruts avec un bon rendement. Ces produits sont lavés, d'abord avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique dans le but d'éliminer l'amine non consommée, puis avec une solution aqueuse de soude pour hydrolyser les esters nitreux formés au cours de la réaction. Finalement le mélange est résolu en plusieurs fractions par chromatographie sur colonne d'alumine ; on recueille successivement :

- a) une fraction (A) d'hydrocarbures éthyléniques (19 %)
- b) une fraction intermédiaire (8 %)
- c) une fraction (B) de produits alcooliques (26 %).

Une partie du brut n'est pas éluee ; nous avons vérifié qu'elle correspondait à la fraction non vaporisable lors d'une distillation directe. Ces produits "lourds" de polycondensation de la désamination n'ont pas été étudiés.

La fraction dite intermédiaire est relativement importante dans la technique de COT, mais elle constitue moins de 3 % des produits de la réaction quand on travaille dans des conditions plus douces. Nous l'avons analysée par chromatographie sur colonne d'alumine ; on peut ainsi isoler cinq produits dont deux principaux. Le premier est un liquide inodore se solidifiant au dessous de 10°C ; les microanalyses et le spectre I.R. montrent qu'il s'agit d'un hydrocarbure saturé dimère ($C_{10}H_{17}$)₂. Le deuxième est un solide ayant pour formule brute $C_{10}H_{17}N_2O$ et dont le spectre I.R. se caractérise par l'absence des bandes caractéristiques $C=O$, $O-H$ et $N-H$. Nous avons constaté incidemment que ce dérivé azoté se transformait en hydrocarbure saturé en milieu très basique. Ces deux sous-produits constituent les 70 % de la fraction intermédiaire ; cependant ils présentent peu d'intérêt dans le cadre de notre étude et, pour cette raison, nous n'avons pas entrepris leur identification.

Parmi les autres constituants de la fraction intermédiaire on trouve un second dérivé azoté solide répondant à la formule brute $C_{10}H_{17}N_2O_4$; son spectre I.R. permet seulement d'exclure les fonctions cétone, alcool et amine. Enfin on isole deux produits liquides. L'un a été identifié avec la spiro[4, 5]décanone-6 5 par spectrographie I.R. ; le second donne une oxime et une D.N.P. identiques à celles de la bicyclo[5, 3, 0]décène-1(7)one-2. Ces deux cétones ont particulièrement attiré notre attention ; il s'agit en effet des

deux produits que CHRISTOL et COT ont obtenu par oxydation de leur fraction alcool. Nous y reviendrons à la fin de ce chapitre.

Pour l'instant nous nous sommes seulement intéressés aux produits "normaux" de la réaction, c'est-à-dire aux hydrocarbures éthyléniques (fraction A) et aux alcools (fraction B). Ces deux fractions ont été analysées séparément par chromatographie en phase vapeur (Figure 1) ; le chromatogramme de la première montre qu'elle contient au moins cinq oléfines dont les distances de rétention relatives sont égales à 100, 113, 127, 141, et 152 mm. Le chromatogramme de la fraction (B) présente quatre pics apparaissant à 100, 110, 144 et 158 mm, le dernier étant très petit par rapport aux trois autres.

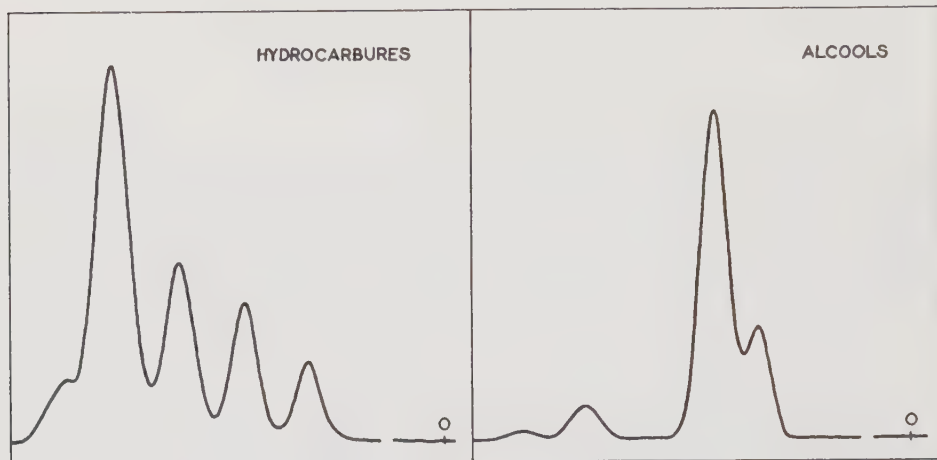


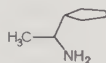
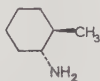
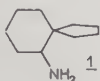
Fig. 1

Chaque mélange a pu être résolu en ses composants par chromatographie en phase liquide ; cette opération est très délicate en raison du grand nombre de constituants et plusieurs chromatographies ont été nécessaires. Sur colonne de silice-nitrate d'argent on élue successivement les cinq hydrocarbures correspondants aux pics à 141, 152, 127, 113 et 100 mm. En ce qui concerne les alcools, la chromatographie sur couche mince du mélange brut montre seulement trois taches ayant pour indice de rétention frontale : 0.72, 0.47 et 0.30 ; sur colonne d'alumine on isole effectivement trois alcools s'identifiant par ordre d'élution avec les pics à 100, 110 et 144 mm. Au cours de la séparation apparaît un quatrième produit de Rf égal à 0,42 qui correspond au pic à 158 mm ; mais nous n'avons pu l'obtenir à l'état pur en raison de sa faible abondance. Finalement nous avons isolé cinq hydrocarbures et trois alcools, un quatrième étant présent en quantité moindre.

On verra plus loin que nous ne nous sommes pas limités à la seule utilisation de l'acide perchlorique ; plusieurs désaminations ont été effectuées en milieu acide phosphorique, acide trifluoroacétique et acide acétique. Sur le plan qualitatif on n'a relevé aucune différence entre ces réactions. Seules varient les proportions relatives des divers constituants ; ces variations seront discutées dans le cadre de l'étude quantitative de la désamination.

2 - ETUDE THEORIQUE DE LA REACTION

Pour résoudre le problème de l'identification des produits de désamination il était nécessaire de rechercher toutes les solutions possibles. Dans ce but, on peut utiliser la méthode qui consiste à tirer parti des résultats publiés dans la littérature sur des composés de structure apparentée. Ainsi, la spiro[4,5]décanamine-6 1 réunit les structures des méthyl-2 cyclohexylamines et de l' α -aminoéthylcyclopentane ; les phénomènes observés



dans la désamination de ces amines simples peuvent théoriquement intervenir avec l'amine 1.

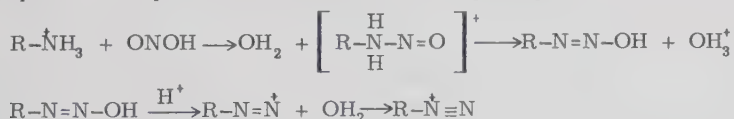
La réaction des méthyl-2 cyclohexylamines avec l'acide nitreux (9) se fait avec des pourcentages variables, selon leur nature trans ou cis, de rétention de structure, régression de cycle et migration d'hydrure (correspondant pour la spiro[4,5]décanamine-6 à une extension de cycle).

Méthyl-2 cyclohexylamine	Rétention	Régression	Migration d'hydrure
trans	89	10	1
cis	62	0	38

Avec l' α -aminoéthylcyclopentane (10) on a 37 % d'extension de cycle et 30 % de migration d'ion hydrure (correspondant à une régression de cycle). D'après ces résultats il est logique de penser que la désamination de l'amine 1 fournira des produits dicyclopentaniques de régression, des produits décaliniques d'extension et des produits spiranniques de rétention.

La deuxième méthode d'investigation met à profit l'excellent travail de synthèse de STREITWEISER (11) ; sur la base de toutes les recherches effectuées sur la réaction de désamination nitreuse, cet auteur a élaboré un mécanisme qui permet d'interpréter qualitativement l'ensemble des phénomènes. Nous avons appliqué ce mécanisme à l'amine 1.

Actuellement, tous les auteurs considèrent que la réaction de l'acide nitreux avec les amines primaires se déroule en deux étapes : une N-nitrosation, seule étape pouvant permettre des mesures cinétiques, suivie d'une diazotation, puis une rupture de ce diazonium, étape rapide, menant aux produits.

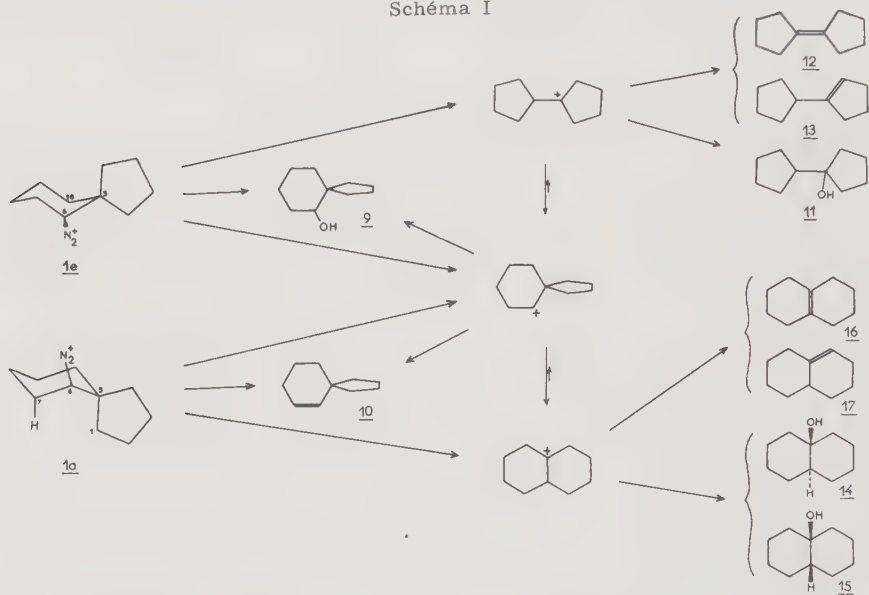


Ainsi, c'est à partir du diazonium intermédiaire 1ea qu'on doit interpréter les faits observés. Dans ce substrat la liaison C-N va se rompre et, pour envisager toutes les possibilités, nous devons considérer que la perte d'azote

peut se faire avec ou sans réarrangement concerté.

Nous devons évidemment tenir compte de la conformation spatiale du diazonium et, plus précisément ici, du cycle portant la fonction. Dans le cas présent, la forme bateau de la chaîne cyclohexanique peut être éliminée à cause des fortes interactions de non liaison qui s'opposent à sa formation ; seule la forme chaise est à envisager, mais nous devons examiner séparément les deux conformations correspondant aux positions axiale 1a ou équatoriale 1e du groupe C-N₂⁺ (schéma I).

Schéma I



- Considérons d'abord la forme axiale du diazonium, 1a.

Dans ce substrat la liaison C₅-C₁ est antiparallèle à la liaison C-N, donc en position favorable pour accompagner la rupture de cette liaison (12). Il intervient une transposition concertée (réarrangement de Wagner-Meerwein) qui conduit à un carbonium tertiaire décalinique. Ce carbonium pourra, soit réagir avec le solvant aqueux pour donner les deux décalols-9, 14 et 15, soit perdre un proton et donner les octalines, 16 et 17.

Le diazonium 1a possède aussi une liaison C₇-H en position trans de la liaison C-N ; on peut donc envisager la formation concertée d'une double liaison C₆=C₇ avec l'élimination de la molécule d'azote, le doublet de la liaison C₇-H venant neutraliser la charge positive apparaissant sur le carbone en 6 (élimination E 2). On aboutit au spirène 10.

Si la perte d'azote est spontanée, le diazonium 1a libère un carbonium α-spirannique qui donne normalement l'alcool 9 et l'oléfine 10 de même structure que celle du produit de départ. De plus, en raison de son caractère néopentylique, ce carbonium secondaire peut se transposer en carbonium tertiaire décalinique plus stable (réarrangement de DEMJANOV).

- Considérons maintenant la forme équatoriale du diazonium, 1e

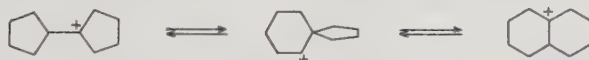
Ici, c'est la liaison C₅-C₁₀ qui est antiparallèle à la liaison C-N et par

transposition concertée on aboutit au carbonium tertiaire dicyclopentanique (12). A partir de ce carbonium, se formeront un alcool 11 et deux oléfines 12 et 13 ; mais, du fait des tensions internes élevées dues à la présence de deux chaînes cyclopentaniques, il ne faut pas écarter l'hypothèse d'une transposition en carbonium spiro[4, 5]décanyle-6 par agrandissement de cycle.

Par simple rupture de la liaison C-N on passe directement, comme avec le diazonium axial, par le carbonium α -spirannique susceptible de se transposer en carbonium décalinique.

Enfin nous devons regarder les conséquences d'une attaque frontale du solvant envisagée dès 1940 (13) pour interpréter les rétentions de configuration fréquemment observées ; plus tard, DAUBEN a montré que dans le cas des amines cyclohexaniques seule la forme équatoriale était ouverte à une telle attaque (14). Par cette réaction, le diazonium 1e sera susceptible de fournir directement le spiranol 9.

En résumé, et dans l'hypothèse où coexistent les formes axiale et équatoriale du diazonium, l'amine 1 doit libérer trois carboniums de tensions internes très différentes et pouvant de ce fait donner lieu à des transpositions



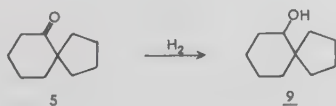
vers la structure la plus stable ; l'importance de ces réarrangements dépendra des conditions de la réaction. De toute façon il faut remarquer que le diazonium axial ne doit pas pouvoir donner de produits juxtacycliques. Considérant que les deux isomères de conformation existent à la température de la réaction, on doit, d'après ce schéma réactionnel, attendre la formation de cinq hydrocarbures éthyléniques et de quatre alcools. C'est bien ce que nous avons observé. Notre premier travail consiste donc à vérifier si les produits isolés sont effectivement ceux prévus par la théorie.

3 - ETUDE QUALITATIVE ET IDENTIFICATION DES PRODUITS DE DESAMINATION.

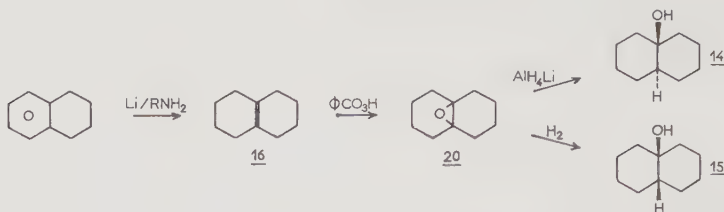
Pour réaliser l'identification complète des produits obtenus, nous avons préparé les échantillons authentiques.

En ce qui concerne LES ALCOOLS nous avons synthétisé plusieurs produits qui ont été soigneusement purifiés par chromatographie afin de constituer des références absolument sûres.

La spiro[4, 5]décanol-6 9 s'obtient par réduction de la cétone correspondante 5 préalablement purifiée par passage à sa semicarbazone pour éliminer le dicyclopentényle-1, 1' 18 toujours présent en petite quantité.

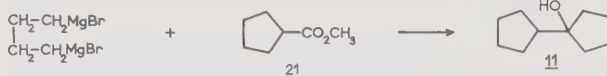


Le décalol-9 trans 14 se prépare selon DAUBEN (15) par action de l'hydrure d'aluminium et de lithium sur l'époxyde 20 de la $\Delta^9(10)$ octaline 16. Cette oléfine a été obtenue par réduction de la tétraline au moyen du couple lithium-éthylène diamine et purifiée par l'intermédiaire de son nitrosochlorure.



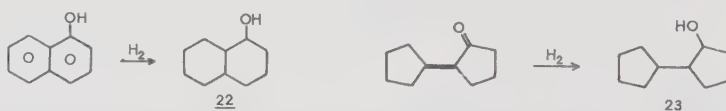
COPE (15) a montré que l'ouverture du même époxyde par hydrogénation catalytique en présence de nickel Raney W 7 donne le décalol-9 cis 15.

Le cyclopentyl-1 cyclopentanol n'était pas décrit ; nous l'avons obtenu très pur en faisant réagir le carbométhoxycyclopentane 21 sur le dimagnésien du dibromo-1,4 butane en milieu tétrahydrofurane anhydre.



On constate que les alcools 11, 14 et 15 ont même spectre d'absorption I. R., même distance de rétention en chromatographie en phase vapeur et même indice de rétention frontale en chromatographie en couche mince que les trois produits de désamination isolés à partir de la fraction (B) ; sur le chromatogramme de ce mélange, les pics à 100, 110 et 144 mm. s'identifient respectivement avec le décalol-9 trans, le cyclopentyl-1 cyclopentanol et le décalol-9 cis. Le quatrième pic correspond vraisemblablement au spiro[4,5]décanol-6, sa distance de rétention étant identique à celle de ce produit.

Par ailleurs, nous avons vérifié l'absence des décalols-1 22 et des cyclopentyl-2 cyclopentanols 23 qui pouvaient théoriquement se former par



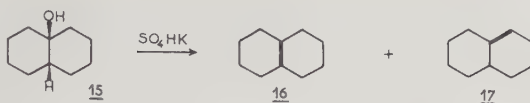
transposition prototropique des carboniums tertiaires. Les premiers ont été préparés par hydrogénation totale de l' α -naphthol, les seconds par hydrogénation de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone issue d'une crotonisation de la cyclopentanone.

Pour identifier LES HYDROCARBURES nous avons également préparé un certain nombre d'échantillons.

Le spiro[4,5]décène-6 a été obtenu au laboratoire par pyrolyse de l'hydroxyde de triméthylspiro[4,5]décanyl-6 ammonium (17)

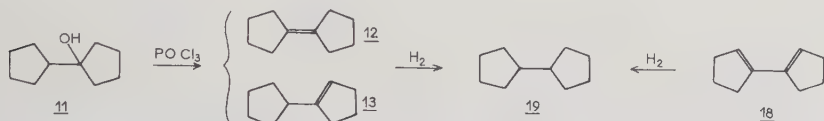
Les octalines 16 et 17 sont préparées par déshydratation du décalol-9 cis 15 au moyen du sulfate acide de potassium (le choix de l'isomère cis et du déshydratant est lié simplement au fait qu'on obtient des quantités pratiquement égales de $\Delta^9(10)$ et de $\Delta^1(9)$ octaline). Dans les produits de déshydratation, l'analyse chromatographique montre effectivement la présence de

deux hydrocarbures qui sont aisément séparés sur colonne de silice-nitrate



d'argent. Le premier produit élué donne un seul pic à 141 mm. Par spectrographie R. M. N. et I. R. on montre qu'il ne possède aucun proton vinylique : absence de signal vers 5,3 p. p. m. et de bande d'absorption entre 3000 et 3100 cm^{-1} ; c'est donc la $\Delta^9(10)$ octaline. L'autre oléfine donne un pic à 127 mm. Son spectre R. M. N. présente un signal à 5,32 p. p. m. correspondant à un proton vinylique et sur le spectre I. R. apparaît une bande caractéristique à 3000 cm^{-1} ; ces faits sont en accord avec la structure de la $\Delta^1(9)$ octaline 17.

De même, la déshydratation du cyclopentyl-1 cyclopentanol par le système oxychlorure de phosphore-pyridine fournit un mélange des hydrocarbures juxtacycliques 12 et 13. Nous avons prouvé la structure dicyclopentanique de ces produits par hydrogénation : on obtient un seul hydrocarbure 19 spec-



trographiquement et chromatographiquement identique au produit d'hydrogénation totale du dicyclopentényle-1, 1' 18. D'autre part, la résolution du mélange d'oléfines sur silice-nitrate d'argent fournit deux échantillons dont les analyses spectrographiques R. M. N. et I. R. permettent de préciser les positions de la double liaison. La première oléfine éluée, qui donne un pic à 152 mm, ne possède pas de proton vinylique : c'est le cyclopentylidénecyclopentane 12. La seconde a une distance de rétention égale à 113 mm ; son spectre R. M. N. montre un signal à 5,29 p. p. m. correspondant à un proton vinylique et son spectre I. R. présente une bande d'absorption à 3040 cm^{-1} due à une vibration de valence C-H ; il s'agit par conséquent du cyclopentyl-1 cyclopentène 13.

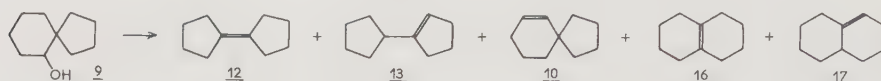
Par comparaison des spectres I. R. et des chromatogrammes en phase vapeur, on montre sans ambiguïté l'identité des hydrocarbures obtenus par désamination avec les cinq oléfines ainsi préparées.

4 - ETUDE DE LA DESHYDRATATION DES ALCOOLS DE DESAMINATION.

Deux raisons nous ont amenés à étudier la déshydratation des alcools 9, 11, 14 et 15 : la recherche des meilleures méthodes de synthèse d'échantillons authentiques d'hydrocarbures et la perspective de procéder à des comparaisons entre la déshydratation et la désamination.

Peu d'études ont été entreprises sur l'alcool 9. Dès 1954, CHRISTOL, JACQUIER et MOUSSERON (18) ont réalisé la déshydratation de ce produit par le chlorure de zinc et l'acide polyphosphorique (P.P.A.) ; ces auteurs ont constaté la seule formation d'octalines et principalement d'isomère $\Delta 9(10)$ caractérisé par son nitrosochlorure bleu. Plus tard, NARO et DIXON (19) ont envisagé le côté mécanisme de la réaction et formulé une conclusion à priori surprenante. S'appuyant sur une hypothèse incomplète et sur les seuls résultats obtenus en n'utilisant que l'acide sulfurique 4 N comme agent déshydratant, ils ont écrit que l'alcool 9 ne devait réagir que sous la conformation correspondant à la position axiale de son groupe hydroxyle.

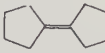
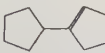
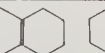
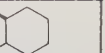
Nous avons repris ces travaux afin de les préciser. Le problème de l'identification des produits de la réaction est semblable à celui posé par la désamination de l'amine 1. Les mécanismes sont identiques, mis à part le fait qu'il n'intervient pas de substitution dans la déshydratation ; on interprète la formation des produits à partir d'un ion oxonium $R-\dot{O}H_2^+$ (D étant l'agent de déshydratation). A partir de l'alcool 9 on doit donc normalement prévoir la formation des cinq oléfines 10, 12, 13, 16 et 17.



La déshydratation du spiro[4,5]dècanol-6 a été réalisée à l'aide de plusieurs agents déshydratants dans le but de déterminer l'influence de leur nature sur le déroulement de la réaction. Avec le chlorure de zinc, l'acide paratoluènesulfonique (p.T.S.A.), le sulfate acide de potassium et l'acide borique on doit opérer vers 130°C pour obtenir la formation d'oléfines ; l'acide polyphosphorique et l'acide sulfurique 4 N exigent seulement une température de 80°C ; enfin l'éthérate de trifluorure de bore et le système oxychlorure de phosphore-pyridine permettent d'opérer à la température ambiante. La déshydratation s'effectue avec des rendements allant de 30 à 95 % ; les mélanges d'oléfines obtenus ont été analysés en chromatographie en phase vapeur. De plus, les hydrocarbures provenant de l'action de l'acide borique ont été séparés par chromatographie sur silice-nitrate d'argent ; le choix de l'acide borique s'explique par le fait qu'il fournit des quantités appréciables de tous les constituants. On isole ainsi cinq produits qu'on identifie avec, dans l'ordre d'élution, la $\Delta 9(10)$ octaline, le cyclopentylidèncyclopentane, la $\Delta 1(9)$ octaline, le cyclopentyl-1 cyclopentène et le spiro[4,5]décène-6 ; ce sont les oléfines normalement attendues.

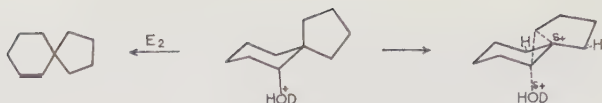
Le tableau I résume l'étude quantitative de la déshydratation de l'alcool 9 ; les différents essais ont été classés d'après le pourcentage d'octalines obtenu. Plusieurs faits doivent être soulignés. On remarque en premier lieu les fortes proportions d'octalines fournies par des déshydratants P.P.A., Cl_2Zn et SO_4H_2 ; elles expliquent les observations antérieures (18) (19) : la simple utilisation des nitrosochlorures ne pouvait évidemment permettre de détecter les traces de produits spiranniques et juxtacycliques. Parallèlement, il faut relever la faible proportion des produits de régression de cycle : 10 % dans le meilleur cas contre 45 % en moyenne dans la désamination nitreuse ; nous reviendrons sur ce point dans le chapitre III.

TABLEAU I
Déshydratation du spiro[4, 5]décanol-6

Déshydratants					
BF ₃	0	0	0	92	8
SO ₄ H ₂ 4N	0	0	0	86	14
P. P. A.	0	0	1	88	11
A. p. T. S.	0	1	2	83	14
Cl ₂ Zn	0	1	2	79	18
SO ₄ HK	2	4	4	64	26
BO ₃ H ₃	3	7	3	61	26
POCl ₃ /pyridine	2	1	19	36	42

Les réactions avec Cl₂Zn, SO₄HK, BO₃H₃ et p. T. S. A. s'effectuent sensiblement à la même température de 130°C. Toutes donnent pourtant des résultats différents les uns des autres ; la température n'est donc pas un facteur important de la réaction, dans cette série du moins. La nature des produits formés dépend surtout du caractère électrophile du réactif D. Ainsi pouvons-nous classer les agents de déshydratation en deux groupes, en fonction de leur acidité au sens de LEWIS ; nous aurons, d'un côté, les déshydratants très électrophiles : BF₃, Cl₂Zn, p. T. S. A., P. P. A., SO₄H₂ 4N et, de l'autre, ceux dont ce caractère est moins prononcé : SO₄HK, BO₃H₃ et POCl₃/pyridine. Quand on passe du second groupe au premier on constate une production accrue d'octalines et une évolution du rapport des isomères Δ1(9) et Δ9(10) en faveur de l'oléfine bitertiaire plus stable. On peut résumer ces deux faits en disant que la réaction est d'autant plus sélective que l'agent de déshydratation utilisé est plus électrophile.

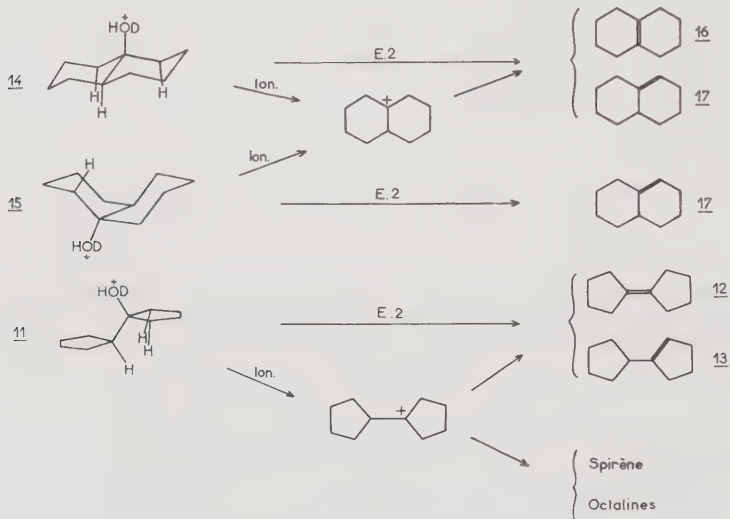
Mais ce concept de sélectivité n'est qu'une traduction commode de la réalité ; l'explication profonde des phénomènes doit être recherchée dans le mécanisme réactionnel. En particulier les résultats obtenus avec l'oxychlorure de phosphore : proportion importante de spirène et prédominance de la Δ1(9) octaline sur son isomère, doivent s'interpréter respectivement, par un développement du mécanisme E 2 et par l'intervention d'un intermédiaire non symétrique. Cet état de transition peut être décrit comme un ion ponté dans lequel la charge positive est distribuée sur l'axe O-C₆-C₅ ; sa décomposition implique le départ privilégié de l'un des atomes d'hydrogène 4 et 10 pour former la Δ1(9) octaline. Signalons ici qu'un intermédiaire du même type a été envisagé par KRAPCHO et BENSON pour rendre compte des phénomènes accompagnant la solvolysé des tosylates α-spiranniques (20). On peut généraliser cette hypothèse et supposer que toutes les réactions de déshydratation sont une compétition entre ces deux mécanismes concertés et l'ionisation simple conduisant finalement au carbonium tertiaire décalinique et à la Δ9(10) octaline ; le développement de la première voie serait d'autant plus important que le caractère électrophile de l'agent de déshydratation est plus prononcé. L'évolution observée des résultats expérimentaux est en accord avec cette hypothèse.



DESHYDRATATION DES DECALOLS-9 ET DU CYCLOPENTYL-1 CYCLOPENTANOL.

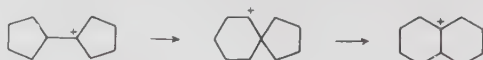
Avec les décalols-9 14 et 15 et le cyclopentyl-1 cyclopentanol 11 aucune étude de déshydratation n'a été faite. En 1944, PLATTNER et HULSTKAMP (21) ont simplement signalé la formation de $\Delta^9(10)$ octaline à partir du décalol-9 trans 14. Cette étude s'est pourtant révélée très intéressante car elle nous a permis de préciser l'action de certains déshydratants.

Schéma II



L'identification des produits de déshydratation est conduite toujours selon le même principe : recherche préalable de toutes les solutions possibles et vérification par analyse des structures isolées. Le schéma II montre les oléfines dont on peut prévoir la formation à partir des alcools 11, 14 et 15. L'identification des produits réellement obtenus a déjà été décrite dans ce paragraphe. Expérimentalement nous avons réalisé les déshydratations avec quatre réactifs : le chlorure de zinc, l'acide sulfurique 4 N, le sulfate acide de potassium et l'oxychlorure de phosphore. Les mélanges d'hydrocarbures ont été analysés par chromatographie en phase vapeur ; le tableau II résume les résultats obtenus.

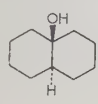
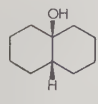
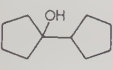
A la différence des autres déshydratants, le chlorure de zinc induit une transposition du carbonium tertiaire dicyclopentanique ; par agrandissement de cycle on passe au carbonium α -spirannique, puis au carbonium tertiaire



décalinique. Finalement, on obtient un mélange des cinq oléfines 10, 12, 13, 16 et 17. La même succession de transpositions a été observée en 1951 par NAMETKIN et VOLODINA (22) lors de la déshydratation du diméthylcyclopentyl-carbinol.

TABLEAU II

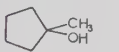
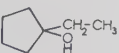
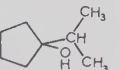
Déshydratation des décalol-9 trans et cis et du cyclopentyl-1 cyclopentanol.

Alcools	Déshydratants					
	Cl_2Zn			80	20	
	SO_4H_2 4N			87	13	
	SO_4KH			79	21	
	$\text{POCl}_3/\text{pyridine}$			77	23	
	Cl_2Zn			86	16	
	SO_4H_2 4N			66	34	
	SO_4KH			52	48	
	$\text{POCl}_3/\text{pyridine}$			17	83	
	Cl_2Zn	17	33	1	39	10
	SO_4H_2 4N	36	64			
	SO_4KH	40	60			
	$\text{POCl}_3/\text{pyridine}$	68	32			

Toujours en série juxtacyclique, il aurait été intéressant de comparer le rapport oléfine endo/oléfine exo aux rapports analogues obtenus à partir des méthyl, éthyl et isopropylcyclopentanol ; malheureusement, les données de la littérature sur ces réactions de déshydratation sont très fragmentaires et ne peuvent être utilisées. On peut cependant se référer à la pyrolyse des oxalates de ces alcools, KARABATSOS, CORBETT et KROMEL (23) ayant constaté que leurs résultats ne différaient pas trop de ceux obtenus par déshydratation. Il apparaît clairement sur le tableau III que la formation de la double liaison exo est conditionnée par la nature du proton de la chaîne

TABLEAU III

Pyrolyse des oxalates des méthyl, éthyl et isopropyl-1 cyclopentanol.

Alcool initial.	Température de décomposition.	% d'oléfine	
		exo	endo
	135°C	7	93
	130°C	24	76
	170°C	50	50

latérale en α du groupe hydroxyle. Lorsque ce proton est primaire (méthyl-1 cyclopentanol) on forme préférentiellement l'oléfine endo à double liaison trisubstituée ; mais on obtient 50 % d'oléfine exo à double liaison tétrasubstituée quand le proton éliminé est tertiaire (isopropyl-1 cyclopentanol). Si nous considérons la déshydratation sur SO_4HK qui s'effectue vers 130°C , on voit que le cyclopentyl-1 cyclopentanol se place entre l'éthyl-1 cyclopentanol et l'isopropyl-1 cyclopentanol ; comme on pouvait le prévoir, le remplacement du groupe isopropyle dans lequel n'existe aucune tension par un cycle à cinq éléments plus tendu diminue la stabilité de l'oléfine exo.

Notons encore que des quatre agents de déshydratation utilisés, c'est le système oxychlorure de phosphore-pyridine qui donne la plus grande quantité de produit doublement exocyclique, composé le moins stable.

Considérons enfin les décalols-9. A partir de l'isomère trans 14, on n'observe qu'une très faible variation du rapport des $\Delta 1(9)$ et $\Delta 9(10)$ octalines quand on passe de Cl_2Zn à POCl_3 . La déshydratation de l'isomère cis 15 donne encore le même rapport si on utilise Cl_2Zn ; avec POCl_3 par contre, on favorise considérablement la formation de la $\Delta 1(9)$ octaline. Ces faits s'accordent parfaitement avec notre théorie. Le chlorure de zinc, déshydratant très électrophile, provoque l'ionisation presque totale de l'oxonium ; ce passage par le carbonium tertiaire décalinique rend compte de l'identité des résultats obtenus avec les alcools trans et cis. Au contraire, l'oxychlorure de phosphore autorise l'élimination bimoléculaire $\text{E} 2$; à partir du décalol-9 trans, ce mécanisme conduira aux deux octalines comme précédemment mais on observera seulement la formation de $\Delta 1(9)$ octaline à partir de l'isomère cis.

5 - ETUDE QUANTITATIVE DE LA DESAMINATION.

Avant d'aborder cette étude il nous paraissait nécessaire d'améliorer le rendement de la réaction en produits normaux : oléfines et alcools. L'utilisation de l'acide perchlorique selon la théorie de COT (8) permet la consommation de 90 % de l'amine introduite en 4 ou 5 h. de réaction ; mais elle présente l'inconvénient de donner 30 % de polymères et près de 10 % de sous-produits. Nous avons sensiblement abaissé ces proportions en travaillant dans des conditions plus douces : dilution du milieu, diminution de la quantité de réactif NO_2Na ajoutée et introduction d'éther de pétrole pour soustraire les produits formés à l'action du milieu réactionnel aqueux. La réaction est ralentie mais il suffit alors d'augmenter sa durée pour consommer la majorité de l'amine.

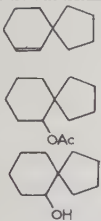
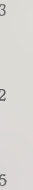
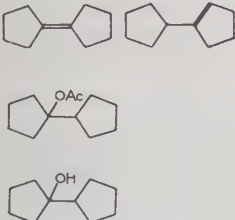
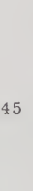
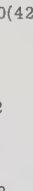
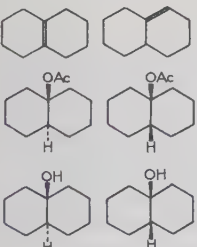
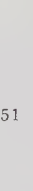
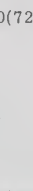
L'étude quantitative de la désamination nitreuse de la spiro[4,5]décanamine-6 n'a pas été limitée à la détermination des proportions relatives des produits formés dans une réaction particulière ; ces simples valeurs ne pouvaient indiquer une évolution. Pour cette raison nous avons modifié systématiquement les conditions expérimentales et étudié ainsi l'influence du pH, de la dilution, de la température, de la nature de l'acide et de la nature du milieu.

A - INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ACIDE ET DE LA NATURE DU MILIEU.

Si, on compare les différents modes opératoires décrits dans la littérature, on constate une grande diversité dans la nature des agents acides utilisés ; on y relève l'emploi des acides chlorhydrique, perchlorique, sulfurique et phosphorique, du phosphate monosodique, de l'acide acétique aqueux et de l'acide acétique anhydre. A priori, cette hétérogénéité nuit au développement de comparaisons rigoureuses. Pour cette raison, afin de dégager les phénomènes caractéristiques dus à la structure de l'amine, nous avons examiné l'influence de la nature de l'acide sur le déroulement de la désamination. Les essais effectués sont rapportés dans les tableaux IV et VI.

TABLEAU IV

Désamination nitreuse de la spiro[4,5]décanamine-6 en milieu aqueux.

Agents acide Produits	ClO ₄ H			PO ₄ H ₃			CF ₃ -CO ₂ H			CH ₃ -CO ₂ H		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
												
												
												

(a) Proportions relatives des structures spirannique, juxtacyclique et bicyclique.

(b) Proportions relatives des hydrocarbures, acétates et alcools.

(c) Rapports des isomères entre-eux.

Nous donnerons ici quelques précisions. Les valeurs indiquées sont exprimées en moles % ; elles ont été déterminées, tant à partir de masses d'oléfines et d'alcools obtenues par chromatographie des produits bruts, qu'en utilisant les données de l'analyse chromatographique en phase vapeur de ces deux fractions. Les rendements de chaque réaction en amine consommée, en produits "normaux" et en sous-produits seront précisés dans la partie expérimentale.

Avant d'être analysés, les résultats obtenus appellent quelques remarques. En milieu acétique on observe évidemment la formation d'acétates à côté des alcools. Dans la chromatographie des produits de désamination sur colonne d'alumine, ces esters sont isolés immédiatement après élution des oléfines, avant celle des sous-produits. La résolution ultérieure du mélange d'acétates s'étant avérée délicate, nous les avons étudiés sous la forme des alcools correspondants obtenus par action de l'hydrure d'aluminium et de lithium. Le rendement de cette opération dépasse toujours 90 % ; l'erreur que nous commettons ne peut donc affecter les phénomènes principaux.

On remarque aussi la production d'une importante quantité d'alcools en milieu acétique anhydre. Nous avons vérifié que ces alcools ne pouvaient provenir d'une hydrolyse des acétates lors du traitement des produits de la réaction par la soude. Trois hypothèses peuvent être formulées, pour expliquer leur formation : la réaction avec les molécules d'eau formées au cours de la désamination, une réaction intramoléculaire à partir du diazoïque ou l'hydrolyse des esters nitreux. Les trois phénomènes doivent probablement intervenir.

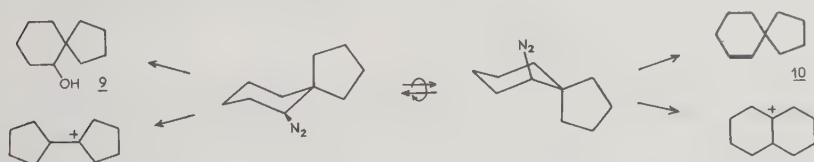
L'examen du tableau IV montre tout de suite qu'il n'y a pas de différence sensible quand on utilise les acides perchlorique, phosphorique ou trifluoroacétique, c'est-à-dire des acides forts, ou du moins plus forts que l'acide nitreux. Par contre, on remarque une nette évolution lorsqu'on opère en milieu acétique aqueux et surtout en milieu acétique anhydre. En raison de ces résultats nous ne considérons désormais que les réactions effectuées dans l'acide phosphorique aqueux, dans l'acide acétique aqueux et dans l'acide acétique anhydre.

Les valeurs indiquées permettent d'intéressants développements. Nous nous limiterons cependant ici à l'étude des phénomènes propres à la désamination de l'amine 1, le troisième chapitre de notre travail étant consacré à l'étude comparative des quatre amines du point de vue transposition et réactivité. Nous analyserons successivement les proportions indiquées dans les colonnes (a), (b) et (c) qui traduisent les compétitions entre les différentes réactions.

Considérons en premier lieu les structures formées. La réaction fournit environ 45 % de produits de régression de cycle qui ne peuvent être formés qu'à partir du diazonium équatorial 1e par réarrangement concerté. Comme on ne saurait exclure l'intervention concurrente du mécanisme d'ionisation sans transposition, on peut déjà conclure que l'amine 1 réagit principalement sous sa forme équatoriale. Mais le fait le plus caractéristique est la très faible rétention de structure ; 4 % seulement en milieu aqueux, 15,5 % en milieu acétique anhydre. Il traduit une grande tendance de cette structure néopentylque à se transposer.

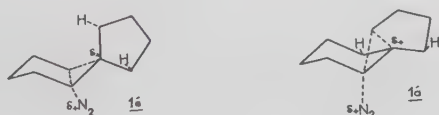
La composition des produits non transposés mérite d'être analysée. En milieu acide fort aqueux, le rapport spirène/spiranol est sensiblement égal à 80/20 ; mais dans les mêmes conditions, la cyclohexylamine donne 17 % de

cyclohexène et 83 % de cyclohexanol (25), la réaction s'effectuant avec 95 % de rétention de configuration. On peut expliquer cette différence par la pluralité des mécanismes réactionnels. Pour la cyclohexylamine, STREITWIESER a montré que la forme équatoriale donne uniquement du cyclohexanol de même configuration, la forme axiale libérant préférentiellement le cyclohexène. Avec la spiro[4,5]décanamine-6 il ne peut plus en être ainsi, la formation des produits non transposés entrant en compétition avec celle des produits transposés ; sur le diazonium équatorial 1e il y a compétition entre l'attaque frontale du solvant conduisant à l'alcool spirannique 9 et le réarrangement concerté avec régression de cycle ; sur le diazonium axial 1a c'est l'extension de cycle qui vient concurrencer l'élimination E 2 menant au spirène 10. Les deux transpositions intervenant avec des vitesses différentes on ne peut pas retrouver les résultats obtenus à partir de la cyclohexylamine.



La proportion de produits non transposés augmente en milieu acétique. Ce phénomène est général puisqu'il a été observé par SILVER lors de la désamination des pentylamines (25) et par GAGNAIRE à partir des alkoxy-2 alkylamines (27). Il traduit une stabilité plus grande du diazonium en milieu moins polaire ; cette stabilité suppose une vie plus longue permettant un développement plus important des réactions de substitution et d'élimination soulignées plus haut. Notons, en milieu acétique aqueux, la proportion anormalement élevée d'acétate spirannique. Ce phénomène a été bien observé par COHEN et JANKOWSKI (24) lors de la désamination nitreuse de la décalylamine-2 β trans ; en milieu acétique aqueux contenant 3,4 moles AcOH pour 100 moles OH₂, ces auteurs remarquent que la production d'acétates est dix fois supérieure à celle prévue. Nous concluons avec eux qu'il existe un mécanisme intramoléculaire faisant intervenir une paire d'ions (R-N₂⁺ OAc)⁻ ; dernièrement, WHITE et BACHELOR (28) ont envisagé cette réaction pour rendre compte des résultats obtenus à partir des cholestanylamines-3 α et β .

L'examen de la composition des mélanges d'oléfines et d'alcools isomères permet de préciser le comportement du diazonium spiro[4,5]décanyle-6. Considérons le rapport de la Δ 1(9) octaline à la Δ 9(10) octaline. En milieu aqueux, sa valeur est identique à celle obtenue lors de la déshydratation du spiro[4,5]décanol-6 par le sulfate acide de potassium ; mais si on opère en milieu acétique pur, on constate une production accrue d'isomère Δ 1(9), comme dans la déshydratation du même alcool par l'oxychlorure de phosphore. On interprète très bien ce phénomène en faisant intervenir un intermédiaire dissymétrique 1a du même type que celui envisagé dans l'étude de ces déshydratations ; cet ion ponté, peut, soit éliminer un des protons en 4 et 10 et



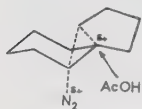
donner directement la $\Delta 1(9)$ octaline, soit libérer le carbonium tertiaire décalinique. La dernière voie devrait être d'autant plus favorisée que le milieu réactionnel est plus polaire ; en effet, d'après SILVER, un milieu plus polaire stabilise les carboniums et leur permet de prendre leur configuration planaire normale (26). Ainsi, le passage du milieu aqueux au milieu acétique anhydre moins polaire s'accompagne normalement d'une formation plus importante de $\Delta 1(9)$ octaline.

De même, on peut penser que les oléfines dicyclopentaniques sont issues d'un ion ponté dissymétrique 1'e dans lequel la charge positive est distribuée sur l'axe $N-C_6-C_5$. En milieu très polaire, cet intermédiaire donnera préférentiellement le carbonium cyclopentyl-1 cyclopentyle qui libère les deux hydrocarbures éthyléniques endo et exo ; en milieu peu polaire, au contraire, l'ion ponté 1'e donnera principalement l'oléfine endo par expulsion d'un des atomes d'hydrogène en 1 et 4. Ici, le passage du milieu aqueux au milieu anhydre devrait favoriser la formation du cyclopentyl-1 cyclopentène ; c'est effectivement ce que l'on observe.

Les rapports des oléfines aux produits de substitution de même structure résument les compétitions entre réactions d'élimination et de substitution. En série dicyclopentanique la faible proportion d'hydrocarbures en regard des alcools indique que l'hydrolyse du carbonium tertiaire intervient plus rapidement que le départ d'un proton ; les phénomènes sont inversés en série décalinique. Ces observations sont en accord avec les résultats de BROWN (29) qui concernent la solvolysé des chloro-1 méthylcyclopentane et chloro-1 méthylcyclohexane ; relativement à la formation d'alcools, la formation d'oléfines s'effectue 2,7 fois plus rapidement en série cyclohexanique qu'en série cyclopentanique. Signalons qu'en milieu acétique anhydre, moins polaire que le milieu aqueux et de moindre pouvoir nucléophile, on favorise normalement la formation des oléfines au détriment des alcools (30) (théorie de HUGUES et INGOLD). La même évolution se retrouve dans les résultats publiés par SILVER (26).

La composition du mélange de décalols-9 oscille autour d'une même valeur lorsqu'on opère en milieu aqueux. La prédominance de l'alcool trans sur l'alcool cis reflète sa plus grande stabilité thermodynamique. Du point de vue encombrement stérique, on peut en effet assimiler le groupement hydroxyle à un groupement méthyle et DAUBEN a montré que la méthyl-9 décaline trans est thermodynamiquement plus stable que son isomère cis (31). Une telle répartition des alcools suppose le passage préférentiel par un ion carbonium plan symétriquement solvato, en accord avec notre précédente hypothèse.

En milieu acétique anhydre, on assiste à une inversion complète du rapport des alcools cis et trans en faveur du premier. Ce fait peut s'interpréter dans le cadre des considérations précédentes. En milieu peu polaire, l'ion ponté 1'a réagit plus vite avec le solvant qu'il ne donne le carbonium décanyle-9 ; de plus, seule sa face α est accessible aux nucléophiles $AcOH$ et OH_2 . On observera donc la formation préférentielle de décalol-9 cis.



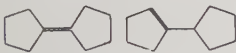
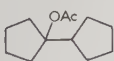
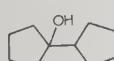
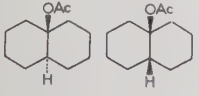
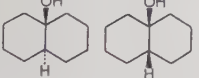
B - INFLUENCE DE L'ACIDITE DU MILIEU.

La désamination nitreuse intervenant en milieu acide et s'effectuant par l'intermédiaire d'ions carboniums on pouvait penser que l'acidité du milieu avait une certaine influence sur les résultats quantitatifs de la réaction. En

milieu aqueux nous avons vérifié cette hypothèse en opérant à deux pH différents voisins de 1 et de 3 ; le tableau V rassemble les résultats obtenus avec les acides phosphorique et acétique. Dans les deux cas l'évolution est la même

TABLEAU V

Désamination de la spiro[4,5]décanamine-6 en milieu aqueux.

Acides, pH Produits	PO ₄ H ₃ , pH=1 (a) (b) (c)	PO ₄ H ₃ , pH=3 (a) (b) (c)	CH ₃ CO ₂ H, pH=1 (a) (b) (c)	CH ₃ CO ₂ H, pH=3 (a) (b) (c)
	99	63	50	60
	10	6	11	5, 5
	1	37	8	28
	3 (30/70)	30(45/55)	3 (30/70)	32(43/57)
	37	47	39	47
	97	70	93	68
	68(66/34)	60(72/28)	75(70/30)	62(75/25)
	53	47	50	47, 5
	32(67/37)	40(69/31)	22(46/54)	38(70/30)

(a) Proportions relatives des structures spirannique, juxtacyclique et bicyclique.

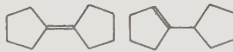
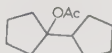
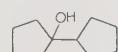
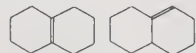
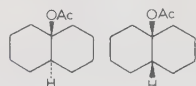
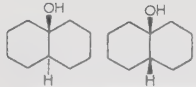
(b) Proportions relatives des hydrocarbures, acétates et alcools.

(c) Rapports des isomères entre eux.

L'analyse détaillée des valeurs indiquées dans les colonnes (a) et (b) montre qu'une diminution du pH entraîne la disparition presque totale des oléfines de régression et la formation accrue de spirène et d'octalines ; la production des alcools n'est sensiblement pas affectée. Il est difficile de trouver une explication cohérente qui rende compte de tous ces faits. On peut supposer qu'au niveau du carbonium dicyclopentanique, issu de l'ion ponté 1e, interviennent concurremment des réactions d'élimination et de transposition ; en milieu très acide ces dernières seraient prépondérantes et conduiraient finalement aux oléfines spirannique et décaliniques. L'hypothèse d'un réarrangement ultérieur des hydrocarbures dicyclopentaniques doit être éliminée ; nous avons vérifié en effet que le contact prolongé du cyclopentyl-1 cyclopentène avec une solution aqueuse d'acide phosphorique de pH 1 n'entraîne aucune isomérisation de ce produit.

TABLEAU VI

Désamination de la spiro[4,5]décanamine-6 en milieu acétique anhydre.

Milieu Produits	CH ₃ -CO ₂ H pur 20°C			CH ₃ -CO ₂ H éthéré, 20°C			CH ₃ -CO ₂ H pur 110°C		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
	15, 5	{	41	10	{	31	25	{	21
			38			35			76
			21			34			3
	41, 5	{	29(11/89)	55	{	82(16/84)	30	{	92(21/79)
			33			7			8
			38			11			0
	43	{	78(59/41)	35	{	90(60/40)	45	{	76(57/43)
			14(38/62)			3(29/71)			23(31/69)
			8(8/92)			7(14/86)			1

(a) Proportions relatives des structures spirannique, juxtacyclique et bicyclique.

(b) Proportions relatives des hydrocarbures, acétates et alcools.

(c) Rapports des isomères entre eux.

En milieu acétique anhydre nous avons diminué l'acidité par dilution dans un solvant peu polaire tel que l'éther de pétrole. On observe immédiatement (tableau VI) une diminution très nette des produits de substitution, mais ce phénomène est tout à fait normal puisque les centres nucléophiles ont été dilués. Il faut surtout relever la proportion importante de produits dicyclopentaniques et, inversement, la proportion peu élevée de produits dé-

caliniques. On interprète aisément ces résultats par la très faible polarité du milieu ; en effet : elle favorise le développement des mécanismes concertés à partir des diazoniums 1e et 1a peu solvatés, autorise des réactions plus importantes des ions pontés 1'e et 1'a avec le solvant, et inhibe les réactions d'isomérisation. La production réduite de spirène et les proportions relatives des oléfines et des alcools isomères confirment ces hypothèses.

C - INFLUENCE DE LA DILUTION.

Nous l'avons simplement étudiée en milieu phosphorique aqueux et réalisé une expérience dans laquelle la concentration initiale en amine est réduite de 0,2 à 0,1 mole/litre. Le tableau VII montre qu'une telle dilution du milieu se traduit principalement par une formation moins importante de produits de régression de cycle. Ce fait s'accorderait avec un recul des mécanismes concertés en faveur de l'isomérisation conduisant au carbonium α -spiranique ; il faudrait alors en conclure que la solvation du diazonium est plus importante.

TABLEAU VII

Désamination de la spiro[4,5]décanamine-6 en milieu phosphorique aqueux .

Conditions Products	PO ₄ H ₃ , 20°C [R- $\overset{+}{N}H_3$] ₀ = 0, 1			PO ₄ H ₃ , 90°C [R- $\overset{+}{N}H_3$] ₀ = 0, 2			PO ₄ H ₃ , 20°C [R- $\overset{+}{N}H_3$] ₀ = 0, 2		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
	4	{ 95		4	{ 69		4	{ 84	
		{ 5			{ 31			{ 16	
	38	{ 28(40/60)		48	{ 31		45	{ 25(35/65)	
		{ 72			{ 69			{ 75	
	58	{ 70(70/30)		48	{ 58(75/25)		51	{ 63(72/28)	
		{ 30(75/25)			{ 42(61/39)			{ 37(72/28)	

(a) Proportions relatives des structures spirannique, juxtacyclique et bicyclique.

(b) Proportions relatives des hydrocarbures et alcools.

(c) Rapports des isomères entre eux.

D - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

Nous devons l'envisager pour compléter l'analyse des facteurs expérimentaux. La nature des produits est définie au stade de l'ion diazonium ; comme dans le cas particulier de la spiro[4,5]décanamine-6 cet intermédiaire existe sous deux formes interconvertibles, nous avons pensé que les résultats précédents pouvaient être modifiés par une variation de la température du milieu réactionnel.

En milieu aqueux nous avons réalisé une expérience dans laquelle la température a été élevée de 20 à 95°C (tableau VII) ; mais les valeurs obtenues ne reflètent aucune variation sensible des populations des diazoniums axial et équatorial. Ces résultats montrent un accroissement de la production des oléfines dicyclopentaniques au détriment des oléfines spirannique et, surtout, décaliniques ; la formation des alcools n'est pas affectée. On peut les interpréter en considérant la compétition des réactions d'élimination et de transposition au niveau du carbonium cyclopentyl-1 cyclopentyle ; ici les premières seraient prépondérantes, d'où les phénomènes observés. L'évolution du rapport des hydrocarbures dicyclopentaniques est en accord avec cette hypothèse.

En milieu acétique anhydre nous avons également effectué une réaction à 110°C (tableau VI). Ici, on observe bien une diminution des produits de régression, mais elle ne s'accompagne d'aucune augmentation des produits décaliniques ; cette variation ne peut donc être attribuée à une répartition différente des diazoniums. En fait, l'élévation de température affecte uniquement la formation du cyclopentyl-1 cyclopentanol ; parallèlement, on constate une production plus importante de spiranol et d'oléfines dicyclopentaniques. Il semble qu'à partir du diazonium équatorial 1e la substitution frontale intervient plus rapidement que la formation de l'ion ponté 1'e ; une stabilité très faible de cet intermédiaire rendrait compte de la valeur élevée du rapport des oléfines à l'alcool de régression.

6 - OXYDATION DES ALCOOLS DE DESAMINATION.

CHRISTOL et COT (4) n'ont pas envisagé l'analyse directe du mélange d'alcools issu de la désamination nitreuse de l'amine 1 ; ils ont soumis la fraction correspondante à l'oxydation sulfochromique de façon à isoler des produits carbonylés. Finalement deux cétones ont été caractérisées par leur D.N.P. : la spiro[4,5]décanone-6 5 et la bicyclo[5,3,0]décène-1(7)one-2 40. A priori la formation de ces produits à partir des alcools 11, 14 et 15 n'est pas évidente. On pouvait penser que la spirocétone trouvée provenait de l'oxydation de l'alcool correspondant, mais la très faible quantité de spiranol formé par désamination élimine cette hypothèse. La seule solution consistait à étudier systématiquement le comportement, vis à vis du mélange sulfochromique, de chacun des alcools tertiaires obtenu par désamination. Il était d'autant plus intéressant d'envisager ce problème que rien n'a été relevé dans la littérature sur l'oxydation de cette classe d'alcools.

Chaque réaction a été réalisée dans les mêmes conditions : à un mélange d'alcool et de solution aqueuse de bichromate de potassium, on ajoute la quantité stoechiométrique d'acide sulfurique concentré. Nous avons directement analysé les produits d'oxydation par chromatographie sur alumine ;

à côté d'une grande porportion de carbures de déshydratation et de produits de dégradation nous avons isolé deux cétones. Elles s'identifient avec les cétones trouvées par CHRISTOL et COT. En effet, le spectre I.R. de la première est absolument superposable à celui de la spiro[4, 5]décanone-6 ; la seconde donne une oxime et une D.N.P. identiques à celles fournies par la bicyclo[5, 3, 0]décène-1(7) one-2.

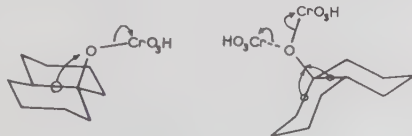
Le tableau VIII donne les proportions relatives des deux cétones 5 et 40 dans les produits d'oxydation du cyclopentyl-1 cyclopentanol 11 et des décalol-9 trans 14 et cis 15.

TABLEAU VIII
Oxydation chromique des alcools tertiaires

Cétones Alcools	Spiro[4, 5]décanone-6	Bicyclo[5, 3, 0]décène-1(7)one-2
	<u>5</u>	<u>40</u>
Décalol-9 trans <u>14</u>	0	100
Décalol-9 cis <u>15</u>	60	40
Cyclopentyl-1 cyclopentanol <u>11</u>	80	20

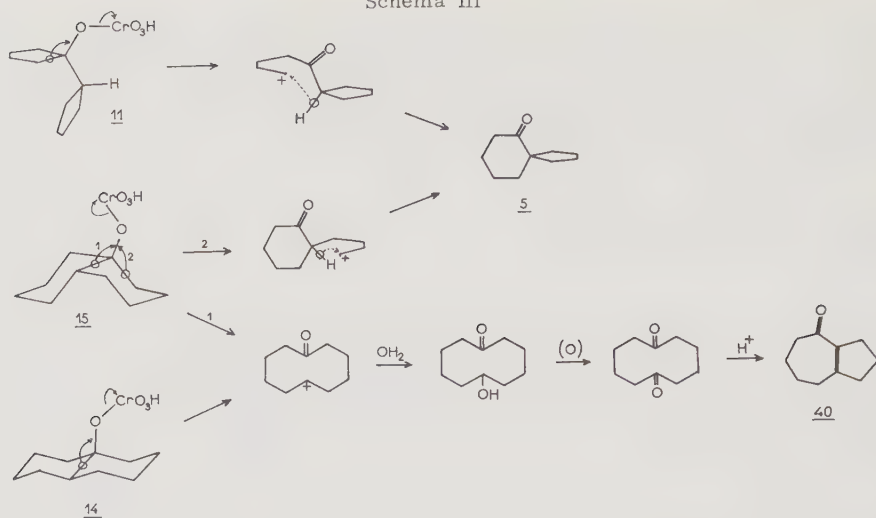
Ces résultats confirment les observations de CHRISTOL et COT et expliquent la présence des mêmes cétones dans les sous-produits de la désamination nitreuse. Lorsqu'on opère en milieu concentré, en présence d'une importante quantité de réactif NO_2Na , comme dans la méthode utilisée par J. COT (8), des phénomènes d'oxydation doivent intervenir ; une fraction des alcools formés peut être alors transformée en cétones 5 et 40.

Il est difficile d'imaginer un mécanisme général permettant d'expliquer la formation de ces composés. Initialement on doit former un ester chromique puisqu'à partir du décalol-9 trans un tel produit peut être isolé ; l'obtention, dans ce cas, d'un seul produit d'oxydation est d'ailleurs significative de la stabilité de ce chromate. La décomposition ultérieure de l'ester chromique implique la rupture d'une liaison C-C ; il existe alors plusieurs possibilités que résume le schéma III. Ce schéma permet d'interpréter de manière satisfaisante la formation prépondérante de spiranone 5 à partir du cyclopentyl-1 cyclopentanol 11. Les résultats différents donnés par les décalols-9 cis et trans s'expliquent en considérant la position du groupement CrO_3H par rapport à la chaîne bicyclique. Dans l'alcool trans 14, ce reste chromique très encombrant ne pourra se placer au dessus des deux cycles dans le plan



OC_9C_1 par exemple et, de ce fait, la rupture de la liaison C_1C_9 sera interdite ; il se placera normalement dans le plan des atomes O , C_9 et C_{10} , permettant

Schéma III



une scission de la liaison $\text{C}_9\text{-C}_{10}$. Avec l'alcool cis 15 les deux solutions sont possibles.

CHAPITRE II

Dans ce second chapitre nous étudierons la désamination de la spiro[4,4]nonanamine-1 2, de la spiro[4,5]décanamine-1 3 et de la spiro[5,5]undécanamine-1 4. L'influence des différents facteurs expérimentaux de la réaction, précisée dans le chapitre premier pour la spiro[4,5]décanamine-6, se retrouve avec les autres amines. Pour cette raison nous avons limité notre étude à celle des problèmes propres à chacun de ces composés : mécanismes réactionnels, synthèse d'échantillons et analyse des résultats en relation avec la structure. Dans notre exposé nous aborderons successivement les amines 2, 3 et 4, chaque étude étant développée selon le même plan que celle de l'amine 1.

I - DÉSAMINATION NITREUSE DE LA SPIRO [4,4] NONANAMINE-1

1 - REACTION AVEC L'ACIDE NITREUX.

Au départ nous avons réalisé la désamination de l'amine 2 en milieu perchlorique aqueux toujours selon la méthode de COT. Après lavage, le mélange des produits bruts est résolu par chromatographie sur alumine en trois parties :

- une fraction (A) d'hydrocarbures éthyléniques
- une fraction de sous-produits
- une fraction (B) d'alcools

les produits de polycondensation n'étant pas élués. Nous n'avons effectué aucune étude des produits intermédiaires ; seules les fractions (A) et (B) ont été envisagées.

Le chromatogramme en phase vapeur des oléfines présente trois pics à 100, 148 et 170 mm, les rapports des aires étant 4/10/86 ; la résolution du mélange par chromatographie sur silice-nitrate d'argent donne effectivement trois hydrocarbures correspondant, par ordre d'élution, aux pics à 170, 148 et 100 mm. En ce qui concerne les alcools, le chromatogramme en phase vapeur se compose de trois pics à 100, 136 et 147 mm ; sur colonne d'alumine on isole normalement trois produits s'identifiant avec les pics à 100, 147 et 136 mm. Ainsi, la désamination nitreuse de la spiro[4,4]nonanamine-1 en milieu perchlorique aqueux fournit trois hydrocarbures éthyléniques et trois alcools.

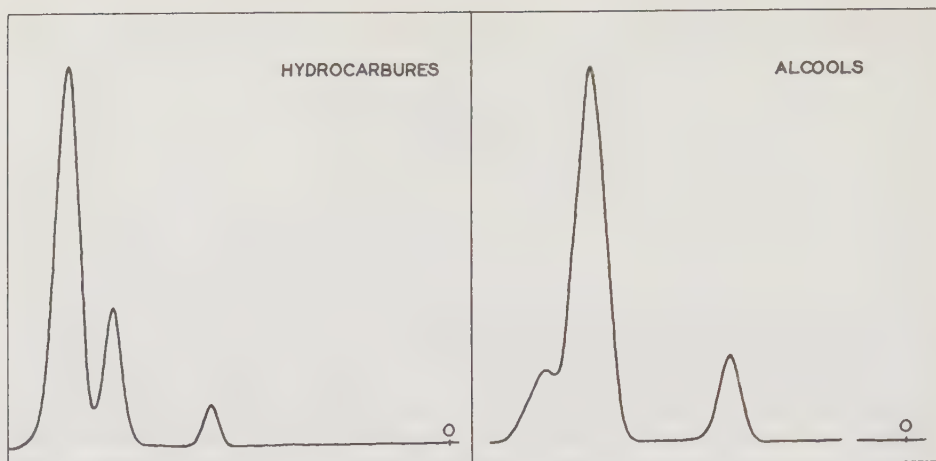


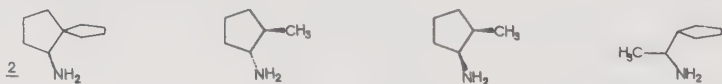
Fig. 2

Nous retrouverons les mêmes produits en opérant en milieu acétique et phosphorique.

2 - ETUDE THEORIQUE DE LA REACTION.

Nous allons procéder, comme pour la spiro[4,5]décanamine-6, par comparaison avec les résultats publiés dans la littérature et par déduction logique à partir d'une configuration donnée.

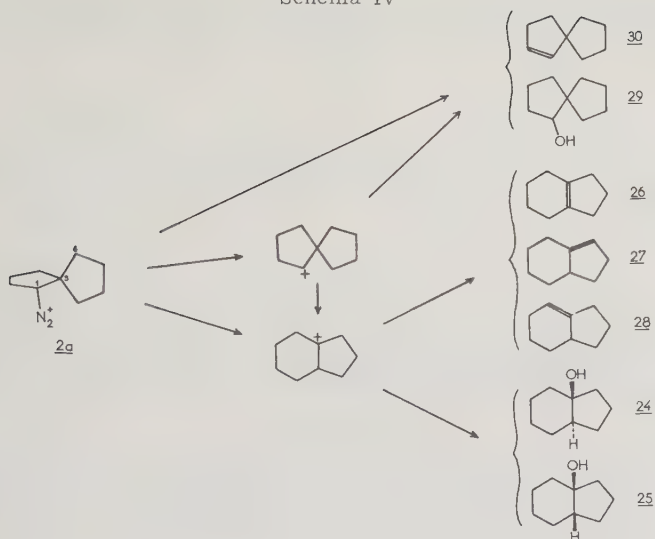
Dans la spiro[4,4]nonanamine-1 on retrouve les squelettes carbonés des méthyl-2 cyclopentylamines et de l' α -aminoéthylcyclopentane ; les phénomènes observés avec ces amines simples devraient normalement intervenir lors de la désamination de l'amine 2. La désamination de l' α -aminoéthylcyclo-



pentane (10) intervient avec 30 % d'extension de cycle, 30 % de migration d'hydrure et 40 % de rétention. D'après les résultats de HUCKEL (9), les méthyl-2 cyclopentylamines trans et cis donnent respectivement 48 et 38 % de produits non transposés et 52 et 62 % de produits résultant d'une migration d'hydrure (correspondant à une extension de cycle). Avec la spiro[4,4]nonanamine-1 nous devons donc prévoir la formation de dérivés spiranniques et de produits bicycliques d'extension de cycle ; la régression d'un cycle à cinq éléments en cyclobutane est très improbable en raison de la grande énergie requise.

Ces prévisions sont confirmées par la théorie. Pour connaître les éléments pouvant se former au cours de la réaction on considère ici l'ion diazonium intermédiaire 2a pour lequel il n'y a pas à se préoccuper de conformation (schéma. IV).

Schéma IV



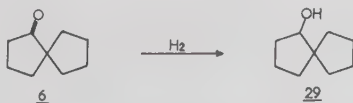
On voit que la liaison C_5-C_6 est antiparallèle à la liaison C-N et par conséquent en position favorable pour accompagner la rupture de cette liaison. Cette transposition concertée conduit à un carbonium bicyclique tertiaire qui donnera normalement deux alcools, 24 et 25, et trois oléfines, 26, 27 et 28. Par simple rupture de la liaison C-N le diazonium 2a libérera le carbonium α -spirannique. Ce carbonium conduira d'une part à l'oléfine 30 et à l'alcool 29 correspondants, et d'autre part, en raison de sa structure néopentylique, au carbonium tertiaire bicyclo[4,3,0]nonanique.

Pour être complet il ne faut pas omettre les réactions d'élimination et de substitution bimoléculaires par lesquelles on passe directement du diazonium 2a au spiro[4,4]nonène-1 30 et au spiro[4,4]nonanol-1 29.

Par conséquent, à partir de l'amine 2 on doit attendre la formation de quatre hydrocarbures éthyléniques et de trois alcools. Pour réaliser l'identification avec les produits effectivement obtenus, nous avons entrepris la synthèse de ces composés.

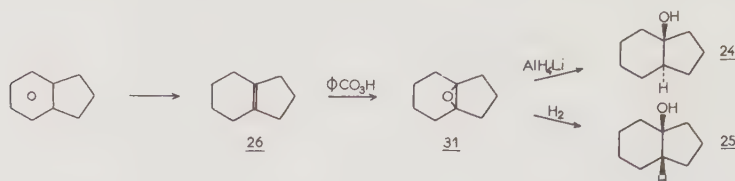
3 - SYNTHÈSE ET IDENTIFICATION DES PRODUITS DE DESAMINATION .

Considérons d'abord les alcools. Le spiro[4,4]nonanol-1 29 s'obtient très facilement par réduction de la cétone correspondante 6 ; comme pour



tous nos produits de référence nous avons vérifié sa pureté par chromatographie et spectrographie I. R.

Les bicyclo[4,3,0]nonanol-1 cis 25 et trans 24 ont pu être synthétisés en transposant à cette série les techniques utilisées en série décalinique : hydrogénation catalytique et ouverture par l'hydrure d'aluminium et de

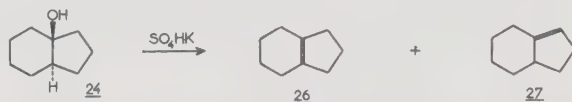


lithium de l'époxy-1(6)bicyclo[4,3,0]nonane 31. Cet époxyde s'obtient à partir du bicyclo[4,3,0]nonène-1(6), lui-même issu de la réduction de l'indane par le système lithium/éthylène diamine.

Les spectres I.R. et les caractéristiques chromatographiques des trois alcools obtenus dans la désamination de l'amine 2 sont rigoureusement identiques à ceux des alcools 24, 25 et 29. Ainsi, sur le chromatogramme en phase vapeur de la fraction (B), les pics à 100, 136 et 147 mm doivent être attribués respectivement au bicyclo[4,3,0]nonanol-1 trans, au bicyclo[4,3,0]nonanol-1 cis et au spiro[4,4]nonanol-1.

L'identification des oléfines est plus délicate. Nous avons pu la mener à bien grâce à l'utilisation des techniques spectrographiques. Le spiro[4,4]nonène-1 30 a été préparé au laboratoire par pyrolyse de l'hydroxyde de triméthylspiro[4,4]nonanyl-1 ammonium (17).

Pour obtenir les bicyclo[4,3,0]nonènes-1, 1(6) et 1(9) nous avons déshydraté le bicyclo[4,3,0]nonanol-1 trans par le sulfate acide de potassium. Théoriquement on devrait obtenir les trois isomères ; en réalité il ne s'en forme que deux en quantités équivalentes. Ces deux hydrocarbures ont été



séparés par chromatographie sur silice-nitrate d'argent et nous les avons analysés spectrographiquement après vérification de leur homogénéité. La première oléfine éluée donne un pic à 170 mm en C.P.V. ; elle ne montre pas de signal de R.M.N. vers 5,20 p.p.m. et ne donne aucune bande d'absorption I.R. entre 3000 et 3100 cm^{-1} ; sa double liaison est donc tétra-substituée : c'est le bicyclo[4,3,0]nonène-1(6) 26. La seconde oléfine donne un pic à 148 mm ; son spectre de R.M.N. présente un signal à 5,17 p.p.m. correspondant à un proton vinylique ; de plus, l'apparition d'une bande d'absorption I.R. à 3042 cm^{-1} semble indiquer que ce proton appartient à la chaîne cyclopentanique. Nous avons probablement isolé le bicyclo[4,3,0]nonène-1(9) 27.

Les trois oléfines ainsi synthétisées s'identifient avec les trois hydrocarbures éthyléniques obtenus par désamination ; les spectres I.R. sont superposables et les distances de rétention absolument identiques. Plus précisément, les pics à 100, 148 et 170 mm du chromatogramme en phase vapeur de la fraction (A) sont dus respectivement au spiro[4,4]nonène-1, au bicyclo[4,3,0]nonène-1(9) et au bicyclo[4,3,0]nonène-1(6).

4 - ETUDE DE LA DESHYDRATATION DES ALCOOLS DE DESAMINATION.

Comme dans la série spiro[4, 5]décalinique, les recherches entreprises initialement dans un but de synthèse nous ont conduit finalement vers l'étude systématique des réactions de déshydratation ; ainsi avons-nous envisagé le comportement du spiro[4, 4]nonanol-1 et des bicyclo[4, 3, 0]nonanols-1 trans et cis.

CHRISTOL, JACQUIER et MOUSSERON (18) ont déjà étudié la déshydratation du spiro[4, 4]nonanol-1 29 par l'acide polyphosphorique ; ces auteurs ont montré que l'alcool subit un réarrangement rétropinacologique et conduit essentiellement au bicyclo[4, 3, 0]nonène-1(6) identifié par passage au diol correspondant. Ce résultat a été tout dernièrement précisé au laboratoire par G. SOLLADIE (1).

TABLEAU IX

Déshydratation du spiro[4, 4]nonanol-1

Déshydratants			
P. P. A. (1)	1	89	10
Cl ₂ Zn	1	91	8
SO ₄ HK	7	70	23
POCl ₃	2	62	36

Personnellement nous avons réalisé la déshydratation du spiranol 29 par le chlorure de zinc, le sulfate acide de potassium et l'oxychlorure de phosphore en présence de pyridine (Tableau IX). L'identification des produits de la réaction a été effectuée par R. VANEL (3) ; on obtient les mêmes oléfines que celles formées au cours de la désamination de l'amine 2 : spiro[4, 4]nonène-1, bicyclo[4, 3, 0]nonène-1(9) et bicyclo[4, 3, 0]nonène-1(6). Si on classe les différents essais d'après le caractère électrophile de l'agent de déshydratation utilisé, on constate que l'évolution de la réaction est absolument parallèle à celle du spiro[4, 5]décanol-6 9 : la "sélectivité" croît avec le pouvoir électrophile du réactif. La théorie développée pour l'alcool 9 s'applique très bien ici et rend compte de l'évolution observée.

En ce qui concerne les hydrindanols-8 nous devons citer les travaux de CRIEGEE et VOGEL (33) sur la déshydratation de l'isomère cis par l'acide oxalique anhydre. Ces auteurs ont démontré la formation prépondérante de bicyclo[4, 3, 0]nonène-1(6) qui donne un nitrosochlorure bleu, à côté d'une petite quantité d'isomère de position de la double liaison. Comme pour le spiranol 29, nous avons réalisé trois expériences avec Cl₂Zn, SO₄HK et POCl₃/pyridine (tableau X). L'identification des produits obtenus, développée plus haut, a été effectuée sur la base des solutions théoriquement offertes (voir schéma V).

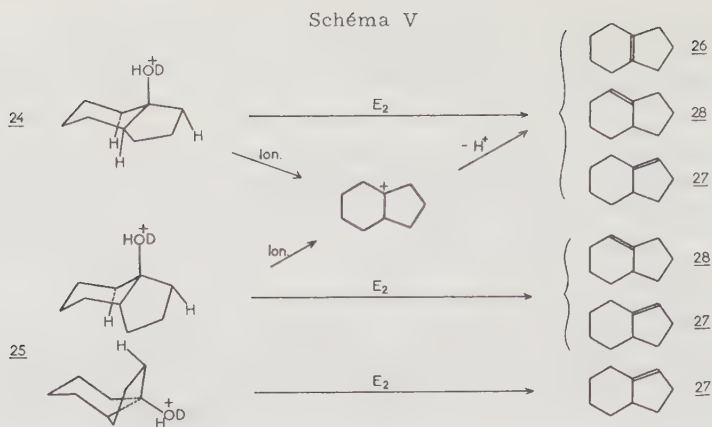
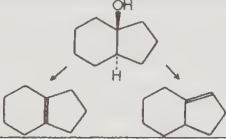
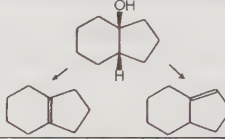


TABLEAU X
Déshydratation des bicyclo[4,3,0]nonanols-1

Déshydratants				
Cl_2Zn	88	12	91	9
SO_4KH	57	43	77	23
$\text{POCl}_3/\text{pyridine}$	76	24	60	40

Nous retrouvons ici les influences différentes des divers agents de déshydratation sur les alcools bicycliques tertiaires cis et trans ; elles sont cependant moins prononcées que celles observées avec les décalols-9. Notons aussi la production anormalement élevée d'hydrocarbure 27 dans la réaction de l'alcool trans avec le sulfate acide de potassium.

5 - ETUDE QUANTITATIVE DE LA DESAMINATION.

Nous n'avons pas repris l'étude systématique entreprise avec l'amine 1 ; les conclusions de ce premier travail ont été mises à profit ici dans un but de simplification. Ainsi avons-nous limité nos essais aux réactions dans les milieux acide phosphorique aqueux, acide acétique aqueux et acide acétique anhydre (tableau XI). Ici encore, les acétates ont été analysés après passage aux alcools.

Sur le chromatogramme des hydrocarbures, on remarque l'apparition d'un quatrième pic à 120 mm lorsqu'on opère en milieu acétique. Nous n'avons pu isoler l'oléfine correspondante en raison de sa faible proportion dans le

mélange. Elle pourrait s'identifier au bicyclo[4,3,0]nonène-1, mais rien ne permet de vérifier cette hypothèse

TABLEAU XI

Désamination nitreuse de la spiro[4,4]nonanamine-1

Milieux réactionnels Produits	PO ₄ H ₃ aqueux			CH ₃ CO ₂ H aqueux			CH ₃ CO ₂ H aqueux très acide			CH ₃ CO ₂ H pur			CH ₃ CO ₂ H éthéré		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
			40			33			28			22			44
	4			4		12	6		23	16		48	16		42
			60			55			49			30			14
			35(90/10)			35(89/11)			37(94/6)			36(87/13)			78(78/22)
	96			96		3 (20/80)	94		5 (18/82)	83		33(14/86)	81		10(10/90)
			65(23/77)			62(24/76)			58(21/79)			31(6/94)			12(8/92)
X... (pic à 120mm).	0			0			0			1			3		

(a) Proportions relatives des structures spirannique et bicyclique.

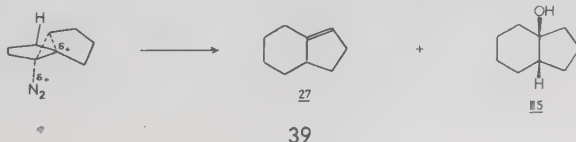
(b) Proportions relatives des hydrocarbures, acétates et alcools.

(c) Rapports des isomères entre eux.

L'examen des résultats obtenus confirme les hypothèses formulées lors de l'étude de la spiro[4,5]décanamine-6. On note immédiatement la très faible rétention de structure en milieu aqueux ; elle traduit une grande aptitude de substrat au réarrangement. En milieu acétique anhydre, même évolution que pour l'amine 1 : on obtient quatre fois plus de produits non transposés ; il semble bien que dans un environnement moins polaire le diazonium soit stabilisé et permette des réactions d'élimination et de substitution plus importantes avec le solvant.

Ici, le rapport du spirène au spiranol est semblable au rapport du cyclopentène au cyclopentanol obtenu dans la désamination de la cyclopentylamine, 39/61 en milieu phosphorique aqueux (32). Ainsi, la présence d'un cycle en position α -spirannique d'une cyclopentylamine ne modifie pas sa réactivité. Il est aussi intéressant de noter la valeur du rapport des oléfines bicycliques aux produits de substitution correspondants : 35/65 contre 60/40 en série décalinique. Nous y reviendrons dans le troisième chapitre.

Le mécanisme par ion ponté, formulé dans le chapitre I peut à nouveau être invoqué pour rendre compte de l'évolution des hydrocarbures et des alcools isomères lorsqu'on passe d'un milieu aqueux à un milieu anhydre. A partir de l'intermédiaire 2'a on doit obtenir préférentiellement le bi-



cyclo[4, 3, 0]nonène-1(9) 27 et le bicyclo[4, 3, 0]nonanol-1 25 ; en milieu moins polaire, où le passage par les carboniums est moins favorisé, on doit donc accroître la production de ces produits. Quand on opère en milieu acétique anhydre on observe effectivement une proportion plus élevée d'oléfine 27 et d'alcool 25 ; mais ce phénomène est beaucoup moins marqué que pour l'amine 1.

Cette différence de comportement entre les bicyclo[4, 3, 0]nonanols-1 et les décalols-9 est aisément explicable. Ici, il ne peut y avoir inversion des rapports des isomères cis et trans. En effet, en série bicyclo[4, 3, 0]nonanique le produit 1-substitué cis est thermodynamiquement plus stable que le composé trans (34) ; en milieu aqueux le bicyclo[4, 3, 0]nonanol-1 cis se forme donc préférentiellement au bicyclo[4, 3, 0]nonanol-1 trans. Cette proportion ne peut qu'être accentuée en milieu acétique moins polaire.

L'influence d'un abaissement de la polarité du milieu devient plus nette quand on travaille dans l'acide acétique anhydre éthéré ; on observe une augmentation notable de la proportion des produits 25 et 27. Nous avons également envisagé les conséquences d'une diminution du pH en milieu acétique aqueux ; comme pour l'amine 1 elle entraîne une formation plus importante de produits non transposés.

II - DÉSAMINATION NITREUSE DE LA SPIRO [4, 5] DECANAMINE-1

1 - REACTION AVEC L'ACIDE NITREUX.

La désamination de cette amine 3 en milieu perchlorique fournit des produits bruts qui sont fractionnés par chromatographie en hydrocarbures, sous-produits et alcools. Les polymères de condensation sont adsorbés irréversiblement par le support d'alumine.

Le principal constituant des sous-produits est la spiro[4, 5]décanone-1. En effet le chromatogramme sur couche mince révèle une tache très intense de même Rf et de même teinte que celle correspondant à la cétone 32.

Le chromatogramme en phase vapeur des hydrocarbures éthyléniques présente trois pics aux distances de rétention relatives de 100, 127, 5 et 150 mm ; leurs aires relatives sont de 14, 11 et 75 %. Par chromatographie sur silice-nitrate d'argent on sépare effectivement trois oléfines ; elles correspondent, par ordre d'élution, aux pics à 150, 127, 5 et 100 mm.

Pour les alcools le problème est moins simple. La chromatographie en phase vapeur permet de conclure à la présence de cinq produits ; on observe en effet cinq pics à 100, 116, 124, 5, 145 et 151 mm. Nous n'avons pu résoudre complètement ce mélange par chromatographie en phase liquide : sur colonne d'alumine, on isole seulement deux constituants solides correspondant respectivement aux pics à 100 et 116 mm ; puis on recueille les autres produits sous forme de mélanges.

Ainsi, l'action de l'acide nitreux sur l'amine 3 fournit apparemment trois oléfines et cinq alcools.

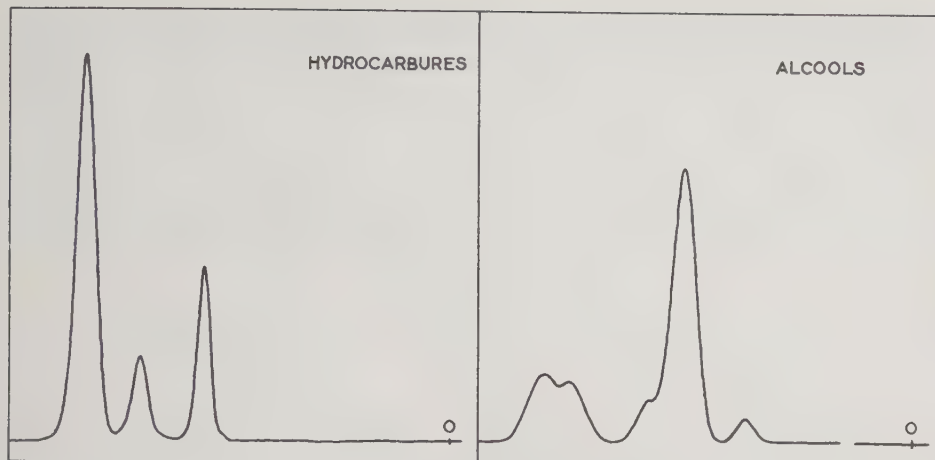
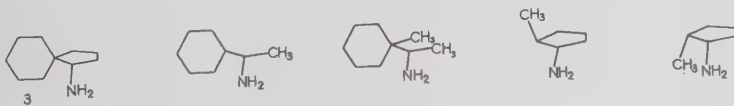


Fig. 3

2 - ETUDE THEORIQUE DE LA REACTION.

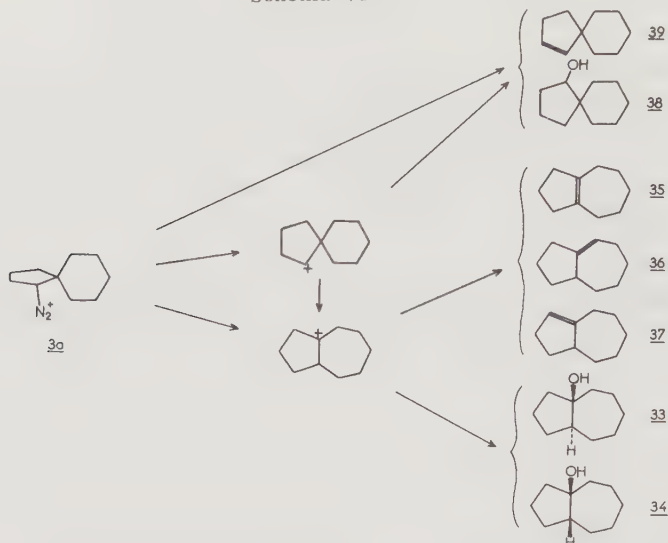
Pour prévoir l'issue de la réaction nous nous référerons d'abord aux résultats publiés dans la littérature. Dans la spiro[4,5]décanamine-1 on retrouve les structures des méthyl-2 cyclopentylamines, de l' α -aminoéthylcyclohexane et du méthyl-1 aminoéthylcyclohexane ; les phénomènes qui ont été observés au cours de la désamination de ces amines simples pourront intervenir avec l'amine-3. Nous avons vu (9) que les méthyl-2 cyclopentylamines trans et cis donnent respectivement 48 et 38 % de produits non transposés et 52 et 62 % de produits résultant d'une migration d'hydrure (correspondant à une extension de cycle). La désamination de l' α -aminoéthylcyclohexane (10) s'effectue avec 60 % de rétention de structure et 40 % de migration d'ion hydrure, mais sans agrandissement de la chaîne carbonée. L'extension de cycle apparaît quand l'amine est de type néopentylique ; ainsi le méthyl-1 aminométhylcyclohexane (35) donne 85 % de dérivés cycloheptaniques et 15 % de produits résultant de la migration du méthyle. Considérons maintenant la spiro[4,5]décanamine-1 ; étant donné sa structure néopentylique nous devons attendre la formation de composés bicycliques d'extension de cycle, mais cette structure devrait être partiellement conservée en raison du caractère secondaire de l'amine.



L'étude théorique de la désamination de l'amine 3 confirme nos prévisions. Cette étude est en tout point identique à celle de l'amine 2 (Cf schéma VI). La seule différence de structure réside dans la flexibilité accrue du cycle adjacent à la fonction amine, mais cette flexibilité ne provoque aucune influence sensible sur l'environnement spatial du groupe $C-N_2^+$. A partir du diazonium 3a on pourra obtenir le spiro[4,5]décanol-1 38 et le spiro[4,5]décène-1 39, soit deux produits de même structure que l'amine de départ,

et cinq produits d'extension de cycle : les bicyclo[5,3,0]décanols-1 cis et trans et les bicyclo[5,3,0]décènes-1, -1(7) et -1(10). Ainsi, la spiro[4,5]décanamine-1 donnera théoriquement quatre oléfines et trois alcools.

Schéma VI

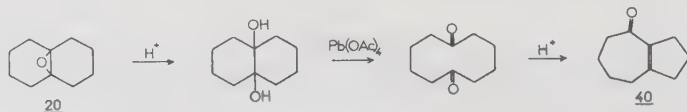


Afin de vérifier l'identité de ces produits avec ceux obtenus par désamination, nous avons entrepris leur synthèse.

3 - ETUDE QUALITATIVE ET IDENTIFICATION DES PRODUITS DE DESAMINATION.

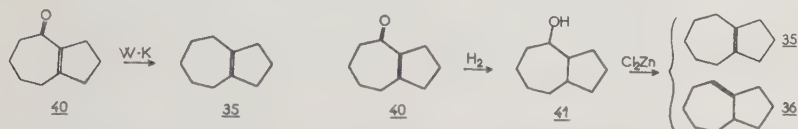
Le spirène 39 a été préparé au laboratoire par réaction d'HOFMANN sur l'hydrolyse de triméthylspiro[4,5]décanyl-1ammonium (17). Il s'identifie avec l'oléfine caractérisée par son pic à 100 mm en chromatographie en phase vapeur ; ces deux hydrocarbures ont en effet la même distance de rétention et des spectres I. R. rigoureusement superposables.

Pour obtenir les bicyclo[5,3,0]décènes-1, -1(7) et -1(10), nous sommes partis de l'époxyde de la $\Delta^9(10)$ octaline 20 ; son ouverture en milieu acide donne un diol qui est oxydé par le tétracétate de plomb en cyclodécane



dione-1,6. La cyclisation de cette dione en présence d'acide formique fournit finalement la bicyclo[5,3,0]décène-1(7)one-2 40 que nous avons traitée de deux manières différentes.

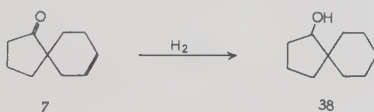
La réduction de la cétone 40 par réaction de WOLFF-KISHNER libère le bicyclo[5,3,0]décène-1(7) 35. Cette oléfine a été purifiée par chromatographie sur silice-nitrate d'argent et nous avons vérifié sa structure par spectrographie R.M.N. ; l'absence de signal caractéristique des protons vinyliques atteste la nature bitertiaire de la double liaison. CRIEGEE, KERCKOW et ZINKE (36) ont signalé la formation de ce même produit par réaction de Clemmensen, mais ces auteurs n'ont avancé aucune preuve de structure. Par chromatographie en phase vapeur et spectrographie I.R. on montre sans ambiguïté que l'oléfine 35 est identique à l'hydrocarbure obtenu par désamination de l'amine 3 et qui correspond au pic à 150 mm.



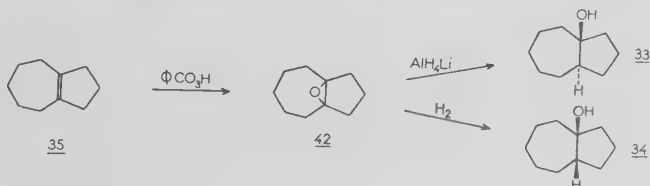
L'hydrogénation totale de la même cétone 40 donne un mélange des bicyclo[5,3,0]décanols-2 41 que nous avons déshydratés par le chlorure de zinc. Le chromatogramme du mélange d'hydrocarbures obtenu présente deux pics à 128 et 150 mm dont les aires représentent 42 et 58 % de la superficie totale ; la résolution de ces produits sur colonne de silice-nitrate d'argent fournit deux fractions correspondant, dans l'ordre d'élution, aux pics à 150 et 128 mm. Par spectrographie I.R. on constate que la première oléfine élue est identique à 35. La seconde s'avère être un mélange de deux hydrocarbures éthyléniques ; son spectre de R.M.N. présente en effet deux signaux caractéristiques de protons vinyliques à 5,30 et 5,37 p.p.m., et son spectre I.R. révèle une intense bande d'absorption à 3036 cm^{-1} . D'après les travaux de DEV (37) il semblerait que les doubles liaisons des oléfines constituant cette dernière fraction appartiennent au cycle à sept éléments ; nous aurions ainsi un mélange contenant le bicyclo[5,3,0]décène-1(2) 36.

Le spectre I.R. de l'hydrocarbure de désamination qui correspond au pic à 128 mm. contient la plupart des bandes d'absorption de la fraction 36. Compte tenu de nos hypothèses (schéma VI) cette oléfine doit être identifiée au bicyclo[5,3,0]décène-1(2).

La synthèse des alcools 38, 33 et 34 a été réalisée selon les principes déjà exposés pour les alcools homologues. Par hydrogénation de la spiro[4,5]décène-7(8)one-1 7 on obtient immédiatement le spiranol 38. Les bicyclo[5,3,0]décanols-1 cis 34 et trans 33 ont été préparés à partir de



l'époxy-1(7) bicyclo[5,3,0]décane 42, respectivement par hydrogénation catalytique et réduction par l'hydruide d'aluminium et de lithium. La purification



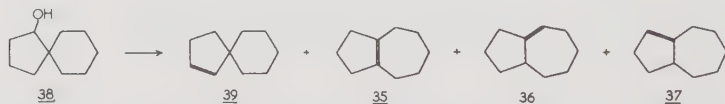
de ces produits, réalisée par chromatographie sur alumine, a été contrôlée par spectrographie I. R.

Par comparaison des chromatogrammes en phase vapeur et en couche mince, nous avons identifié les produits de désamination correspondant aux pics à 145, 100 et 106 mm avec les alcools 38, 33 et 34. Nous n'avons pu établir l'identité des pics à 125 et 151 mm. On vérifie cependant qu'ils ne peuvent être attribués aux bicyclo[5,3,0]décanols-2 41 qui sortent entre 155 et 184 mm.

4 - DESHYDRATATION DU SPIRO[4,5]DECANOL-1.

Parallèlement à ces travaux nous avons, comme dans les précédentes séries, étudié la déshydratation du spiro[4,5]décanol-1 38. Cette réaction a été envisagée par plusieurs auteurs. CHRISTOL, JACQUIER et MOUSSERON (18) ont réalisé la déshydratation par l'acide polyphosphorique et caractérisé le bicyclo[5,3,0]décène-1(7) 35 par la formation d'un nitrosochlorure bleu ; ils mentionnent également la formation d'oléfines isomères. MAYER et TOPELMANN (38) ont utilisé le chlorure de zinc comme agent déshydratant et concluent à la formation du même hydrocarbure. Nous avons repris ces travaux pour préciser la nature des oléfines isomères et déterminer leurs proportions respectives.

Le mécanisme classique de la déshydratation est parallèle à celui de la désamination nitreuse ; à partir de l'alcool 38 on obtiendra théoriquement le spiro[4,5]décène-1 et les bicyclo[5,3,0]décène-1, -1(7) et -1(10). Expérimentalement nous avons utilisé trois déshydratants : le chlorure de zinc, le



sulfate acide de potassium et l'oxychlorure de phosphore. En particulier ce dernier donne deux oléfines qui ont été isolées par chromatographie sur silice-nitrate d'argent ; par spectrographie I. R. on montre que le premier hydrocarbure élevé est identique à 35, le second au spirène 39. Dans les produits de déshydratation par le chlorure de zinc, la chromatographie en phase vapeur révèle la présence d'une troisième oléfine ; sa distance de rétention, égale à 173 mm, atteste qu'elle est différente des bicyclo[5,3,0]décène-1 et -1(7), mais nous n'avons pu réussir à l'isoler par chromatographie.

Le tableau XII résume les résultats obtenus. Il faut souligner immédiatement l'importance de la rétention de structure ; nous verrons plus loin qu'elle doit être attribuée à une diminution de l'assistance anchimère entraînant un agrandissement de cycle. Notons également la formation du seul bicyclo[5,3,0]décène à double liaison bitertiaire. Ce fait semble exclure le passage par un intermédiaire du type ion ponté, conclusion en accord avec le phénomène précédent. Ainsi, avec l'alcool 38, il y a seulement compétition entre le mécanisme E2 donnant le spirène et l'ionisation simple conduisant

finale- ment au carbonium bicyclic ; le premier sera d'autant plus favorisé que le pouvoir électrophile du déshydratant sera plus faible. L'évolution des proportions de spirène 39 avec nos trois déshydratants s'interprète très bien avec cette hypothèse.

TABLEAU XII
Déshydratation du spiro[4, 5]décanol-1.

Déshydratants Produits	Cl ₂ Zn	SO ₄ HK	POCl ₃
	9	35	54
	45	65	46
Hydrocarbure non identifié.	46	0	0



5 - ETUDE QUANTITATIVE DE LA DESAMINATION.

Comme précédemment nous avons limité notre étude quantitative aux réactions effectuées en milieu phosphorique aqueux, acétique aqueux et acétique anhydre (tableau XIII). Les principaux phénomènes observés avec les amines 1 et 2 se retrouvent avec l'amine 3.

Nous considérerons en premier lieu les produits α -spiranniques. Ici, leur proportion est plus importante que celle obtenue à partir de l'amine 2 ; ce fait sera attribué à une assistance anchimère plus faible à l'extension de cycle. L'évolution de cette quantité lorsqu'on passe du milieu aqueux au milieu acétique anhydre est toujours redevable d'une diminution de la polarité du solvant. Enfin, il faut noter que le rapport de l'oléfine à l'alcool non transposés, 46/54 en milieu phosphorique aqueux, est voisin de celui que donne la cyclopentylamine, 39/61 dans les mêmes conditions ; ceci confirme l'influence négligeable des substituants en 2 sur les réactions affectant les cyclopentylamines.

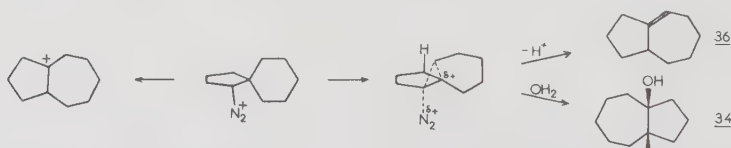
L'étude des compétitions substitution-élimination en série bicyclic sera envisagée au troisième chapitre dans le cadre de l'étude comparative de nos quatre amines. Il faut relever surtout l'évolution des hydrocarbures et des alcools isomères lorsqu'on passe du milieu aqueux au milieu acétique anhydre. On l'interprète aisément en faisant intervenir, comme pour les amines 1 et 2, un état de transition dissymétrique 3'a qui donnera préférentiellement les oléfines 36 ou 37 et l'alcool 34. En milieu aqueux, favorable pour les réactions d'ionisation, on formera surtout le carbonium bicyclic ; le milieu acétique anhydre, moins polaire, autorisera le passage

TABLEAU XIII
Désamination de la spiro[4, 5]décanamine-1.

Conditions Produits	PO ₄ H ₃ aqueux (a) (b) (c)			CH ₃ CO ₂ H aqueux (a) (b) (c)			CH ₃ CO ₂ H anhydre . (a) (b) (c)		
	16 { 46 54 0			20 { 42 48 10			65 { 50 27 23		
									
									
 	69 { 48 (91/9) 52 (7/93) 0			69 { 46(93/7) 53(6/94) 1			30 { 35(54/46) 17(0/100) 48(8/92)		
 									
 									
Acétates non identifiés (pics à 125 et 151 mm)	15 { 0 100(33/67)			11 { 0 100(30/70)			5 { 80(100/0) 20(100/0)		
Alcools non identifiés (pics à 125 et 151 mm)									

- (a) Proportions relatives des structures spirannique et bicyclique.
(b) Proportions relatives des oléfines, alcools et acétates
(c) Rapports des isomères entre eux.

par l'ion ponté. Il en résulte dans le second cas une proportion plus im-



portante de bicyclo[5, 3, 0]décène-1 et -1(10) et de bicyclo[5, 3, 0]décanol-1 cis.

Le phénomène est très net pour les hydrocarbures ; il l'est beaucoup moins pour les alcools en raison de la prédominance déjà très marquée de l'isomère cis sur l'isomère trans en milieu aqueux. Ce fait semble traduire

une grande différence dans les stabilités thermodynamiques. Les données de la littérature confirment en partie cette conclusion. ALLINGER et ZALKOW (39) ont montré que le bicyclo[5,3,0]décane trans est légèrement plus stable que l'isomère cis à la température ambiante, la différence des enthalpies de formation étant certainement inférieure à 0,5 Kcal/mole ; si, du point de vue encombrement stérique, on assimile un groupe hydroxyle à un groupe méthyle, on peut affirmer que l'introduction du premier en position 1 renversera l'ordre des stabilités : le bicyclo[5,3,0]décanol-1 cis doit être plus stable que l'isomère trans d'environ 1 Kcal/mole (40).

Pour terminer on remarquera que la proportion des alcools et acétates de structure non déterminée diminue avec la polarité du milieu.

III - DÉSAMINATION NITREUSE DE LA SPIRO [4,5] UNDECANAMINE-1

L'étude de cette amine présentait un grand intérêt en raison de sa structure qui réunit les caractéristiques des amines 1 et 3 : la fonction est supportée par un cycle à six carbones autorisant une régression et la présence, en position α -spirannique, d'un cycle de même nature doit diminuer la tendance à l'extension. Cependant cette étude s'est révélée assez délicate au point de vue pratique.

1 - REACTION AVEC L'ACIDE NITREUX.

La désamination de la spiro[5,5]undécanamine-1 4, réalisée en milieu perchlorique aqueux, fournit, après lavage et chromatographie des produits bruts, des hydrocarbures, des sous-produits et des alcools avec des rendements de 26,4 et 60 %.

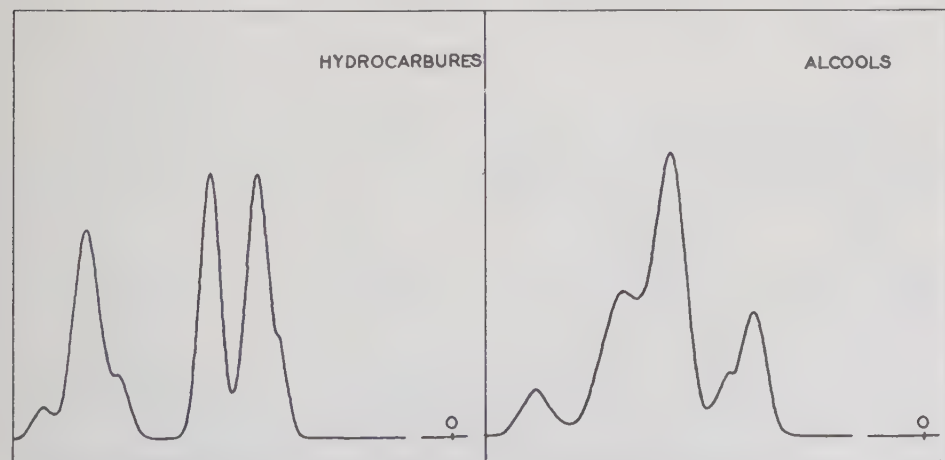
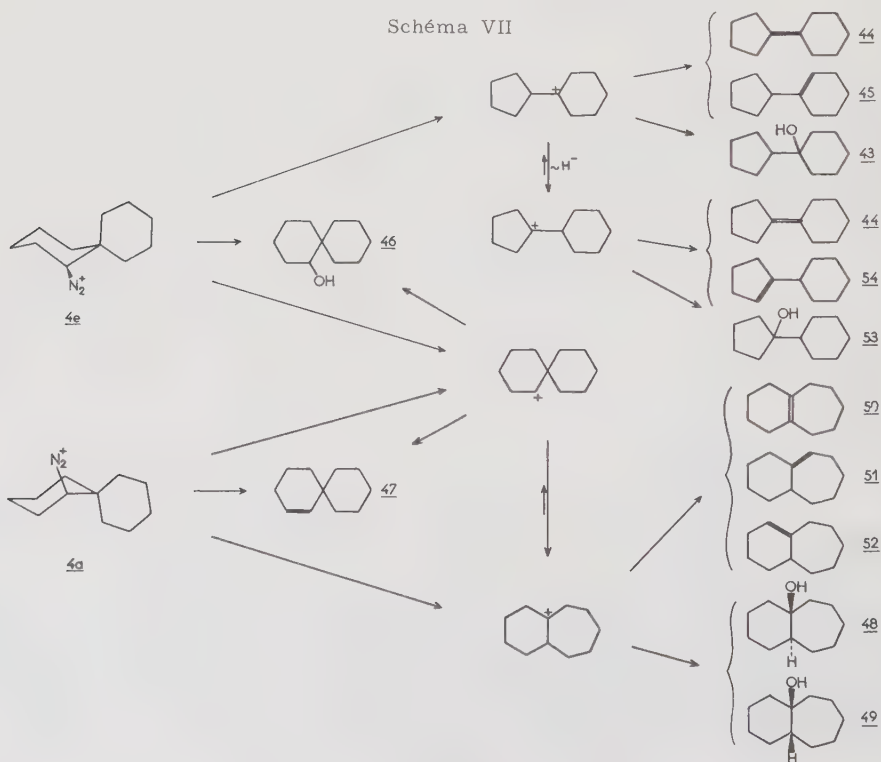


Fig. 4

Le chromatogramme des oléfines en phase vapeur présente six pics H_1 , H_2 , H_3 , H_4 , H_5 et H_6 à 103, 109, 120, 138, 148 et 156 mm (fig. 4) ; leurs aires relatives sont, dans l'ordre, égales à 3, 29, 38, 8, 19 et 3. Mais nous n'avons pu résoudre ce mélange par chromatographie sur silice-nitrate d'argent. Pour les alcools, la chromatographie en phase vapeur révèle cinq pics A_1 , A_2 , A_3 , A_4 et A_5 à 100, 107, 122, 138 et 156 mm dont les aires sont dans les rapports 25/5/35/20/15. Le chromatogramme sur plaque de ces produits donne quatre taches de Rf 0,57, 0,64, 0,70 et 0,80. Sur colonne d'alumine nous avons simplement isolé le composant de Rf 0,70 qui correspond au pic A_1 ; par ailleurs on obtient des mélanges binaires des autres produits. Cependant, l'analyse de ces derniers permet d'associer les pics A_2 et A_3 aux taches d'indice 0,80 et 0,57 ; les pics A_4 et A_5 doivent être attribués à la même tache d'indice 0,64.

2 - ETUDE THEORIQUE DE LA REACTION.

Les données de la littérature permettant de prévoir le comportement de l'amine 4 ont été déjà précisées lors de l'étude des amines 7 et 3. Les phénomènes observés avec les méthyl-2 cyclohexylamines (9), l' α -aminoéthylcyclohexane (10) et le méthyl-1 aminométhylcyclohexane (35) doivent se retrouver dans la désamination de la spiro[5,5]undécamine-1 ; ainsi obtiendrons-nous des produits de régression et d'extension de cycle à côté de produits non transposés. L'étude théorique de la réaction précise les diverses possibilités (schéma VII) ; nous l'avons calquée sur celle de l'amine 1, la



grandeur du cycle adjacent n'intervenant pas ici. Pour l'amine 4 on constate qu'il peut exister dix produits de désamination : le spiro[5,5]undécène-1 47, le spiro[5,5]undécanol-1 46, le cyclopentyl-1 cyclohexène 45, le cyclopentylidèncyclohexane 44, le cyclopentyl-1 cyclohexanol 43, le bicyclo[5,4,0]undécène-1(7) 50, le bicyclo[5,4,0]undécène-1(2) 51 le bicyclo[5,4,0]undécène-1 (11) 52, le bicyclo[5,4,0]undécanol-1 trans 48 et son isomère cis 49.

Mais ici il y a une possibilité nouvelle par rapport à celles offertes par la spiro[4,5]décanamine-6. Nous avons vu, au cours de l'étude des amines 1 et 3 que la désamination nitreuse ne faisait pas intervenir de transpositions prototropiques dans lesquelles un carbonium tertiaire engendrerait un carbonium secondaire ; aucune conclusion ne pouvait être formulée en ce qui concerne le passage d'un carbonium tertiaire à un autre carbonium tertiaire, les intermédiaires de ce type rencontrés jusqu'à présent étant tous symétriques. Il n'en est plus ainsi pour le carbonium cyclopentyl-1 cyclohexyle ; et nous devons envisager la possibilité d'un équilibre avec le carbonium cyclohexyl-1 cyclopentyle. Cette hypothèse est d'autant plus justifiée qu'il est plus facile



de créer un carbonium cyclopentanique qu'un carbonium cyclohexanique (41). Ce nouvel intermédiaire pourra évidemment, soit réagir avec le solvant et donner le cyclohexyl-1 cyclopentanol 53, soit éliminer un proton pour former deux oléfines : le cyclopentylidèncyclohexane 44 et le cyclohexyl-1 cyclopentène 54.

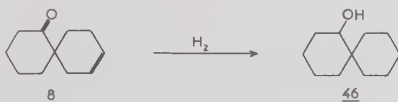
Ainsi, à partir de la spiro[5,5]undécanamine-1 nous devons attendre sept oléfines et cinq alcools. A fin d'identification, nous avons entrepris la synthèse de ces composés.

3 - ETUDE QUALITATIVE DES PRODUITS DE DESAMINATION.

Nous avons envisagé successivement l'identification des alcools et des hydrocarbures éthyléniques.

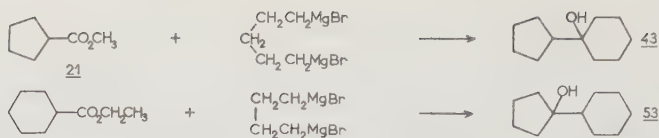
IDENTIFICATION DES ALCOOLS.

Le spiro[4,5]undécanol-1 46 qui s'obtient par hydrogénation totale de la spiro[5,5]undécène-8 one-1 8 ; après purification par chromatographie il se solidifie en paillettes fondant à 42°C. Ses caractéristiques chromatographiques, distance de rétention de 154 mm et Rf de 0,63, correspondant à celles de



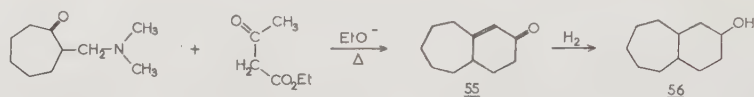
l'alcool A₅. Ce produit doit donc être identifié au spiro[5,5]undécanol-1.

Le cyclopentyl-1 cyclohexanol 43 a été synthétisé par action du carbométhoxycyclopentane 21 sur le dimagnésien du dibromo-1,5 pentane en milieu T.H.F. anhydre ; après purification on obtient un solide fondant à



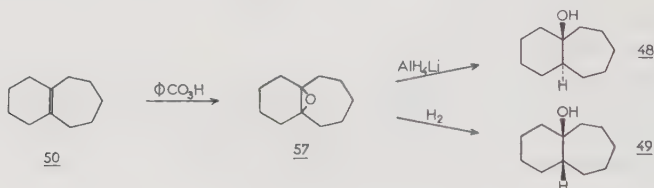
65°C. Le cyclohexyl-1 cyclopentanol 53 a été préparé de la même façon à partir du carbéthoxycyclohexane et du dibromo-1,4 butane ; ce produit est liquide. Les deux alcools ainsi obtenus donnent des pics à 100 et 105 mm et des taches de Rf 0,70 et 0,60. Seules les valeurs correspondant au cyclopentyl-1 cyclohexanol se retrouvent dans les produits de désamination ; nous pouvons d'autant mieux assurer la présence de cet alcool que son spectre I.R. correspond à celui de l'alcool A₁ isolé par chromatographie. Le cyclohexyl-1 cyclopentanol ne se retrouve pas dans notre fraction "alcools".

Dans le but de disposer d'échantillons authentiques des bicyclo[5,4,0]undécans-1 trans et cis, nous avons synthétisé le bicyclo[5,4,0]undécène-1(7) 50. La structure bicyclo[5,4,0]undécannique s'obtient en condensant de l'acétylacétate d'éthyle sur l'iodométhylate de la N-diméthylaminométhyl-2 cycloheptanone en présence d'éthylate de sodium ; par hydrogénation totale de la



cétone éthylénique obtenue on aboutit aux bicyclo[5,4,0]undécans-9 56. Ce mélange d'alcools a été déshydraté sur chlorure de zinc pour obtenir l'oléfine 50 ; comme pour les décalols-1 (42), la formation de l'hydrocarbure à double liaison bitertiaire devrait intervenir à partir du carbonium en 1, issu du carbonium secondaire initial par transpositions prototropiques successives. Nous montrerons plus loin que les produits de déshydratation renferment 50 % de bicyclo[5,4,0]undécène-1(7) ; une chromatographie sur silice-nitrate d'argent permet d'isoler ce carbure.

L'époxydation de l'oléfine 50 ainsi préparée donne un produit à partir duquel on va obtenir les alcools 48 et 49. L'action de l'hydrure d'aluminium et de lithium, reconnue pour donner des composés trans, conduit à un produit pur solide, fondant à 83°C. L'hydrogénation catalytique du même époxyde 57

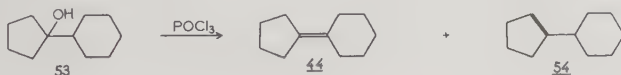


doit donner l'isomère cis ; on obtient effectivement un solide homogène en chromatographie en phase vapeur et fondant à 127°C. Ces bicyclo[5,4,0]undécans-1 trans et cis donnent respectivement des pics à 107 et 138 mm et des taches de Rf 0,80 et 0,65. Les produits de désamination correspondant aux pics A₂ et A₄ donnent, pour ces deux grandeurs, des valeurs tout à fait identiques ; nous concluons qu'ils s'identifient aux alcools 48 et 49.

Le cinquième alcool, celui correspondant au pic A₃, n'a pu être identifié.

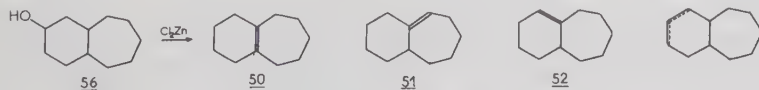
Le spiro[5,5]undécène-1 47 obtenu au laboratoire par pyrolyse de l'hydroxyde de triméthylspiro[5,5]undécanyl-1 ammonium est certainement un produit de la désamination de l'amine 4, sa distance de rétention étant égale à celle du pic H_2 .

Les oléfines 44 et 54 ont été préparées par déshydratation de l'alcool 53. En utilisant l'oxychlorure de phosphore comme agent déshydratant, le cyclohexyl-1 cyclopentanol fournit un mélange d'hydrocarbures donnant deux pics à 100 et 120 mm, dont le rapport des aires est 38/62. Sur silice-nitrate d'argent on sépare aisément les deux oléfines correspondantes. Le premier composé élué, responsable du pic à 120 mm, ne possède aucun proton vinylique au vu des spectres R.M.N. et I.R. ; c'est donc le cyclopentylidène-cyclohexane 44. Le spectre R.M.N. du second composant atteste par un signal à 5,27 p.p.m. que ce produit possède un proton vinylique ; la position de la bande d'absorption I.R. due à la vibration de valence = C-H, à 3049 cm^{-1} , confirme la nature cyclopentanique de l'oléfine : c'est le cyclohexyl-1 cyclopentène 54. La comparaison des distances de rétention de ces deux produits avec celles des hydrocarbures de désamination permet immédiatement de conclure à l'absence de l'oléfine 54 et d'identifier le pic H_3 au cyclopentylidène-cyclohexane.



De la même façon nous pensions obtenir le cyclopentyl-1 cyclohexène 45 par déshydratation du cyclopentyl-1 cyclohexanol 43. Mais cette réaction donne, comme précédemment, les oléfines 44 et 54.

Pour préparer les bicyclo[5,4,0]undécène-1,1(7) et -1(11) nous sommes partis du mélange des alcools 56 déshydraté sur chlorure de zinc. Le chromatogramme des produits de déshydratation présente cinq pics à 103, 117, 138, 150 et 166 mm dont les aires représentent respectivement 48, 18, 9, 15 et 10 % de la superficie totale. La résolution de ces carbures sur silice-nitrate d'argent est très difficile ; nous n'avons pu isoler que trois oléfines qui correspondent par ordre d'élution aux pics à 103, 138 et 117 mm. Le spectre de R.M.N. de la première ne présente aucun signal de proton vinylique et atteste le caractère bitertiaire de la double liaison ; c'est donc le bicyclo[5,3,0]undécène-1(7) 50. Dans le spectre de R.M.N. de la troisième, apparaît à 5,35 p.p.m. un signal caractéristique de la présence d'un proton vinylique ; la position de la bande d'absorption I.R. due à la vibration de valence = C-H, à 3040 cm^{-1} , semble indiquer que la double liaison appartient au cycle à sept carbones. Cette troisième oléfine serait donc le bicyclo[5,4,0]undécène-1(2) 51. L'hydrocarbure élué en second devrait être le bicyclo[5,4,0]undécène-1(11) 52, une faible rétention sur silice-nitrate d'argent étant caractéristique d'une double liaison bitertiaire ou tertiaire secondaire ; il



correspond d'ailleurs au produit le plus abondant de la réduction de la cétone 55 par réaction de WOLFF-KISHNER.

La comparaison des distances de rétention des produits de désamination et des oléfines 50, 51 et 52 permet d'identifier ces dernières respectivement aux pics H_1 , H_3 et H_8 . On constate immédiatement que le pic H_3 contient deux produits : le cyclopentylidèncyclohexane et le bicyclo[5, 4, 0]undécène-1(2). La désamination nitreuse de l'amine 4 fournit donc en réalité sept oléfines et, parmi elles, deux dont nous n'avons pas déterminé la structure.

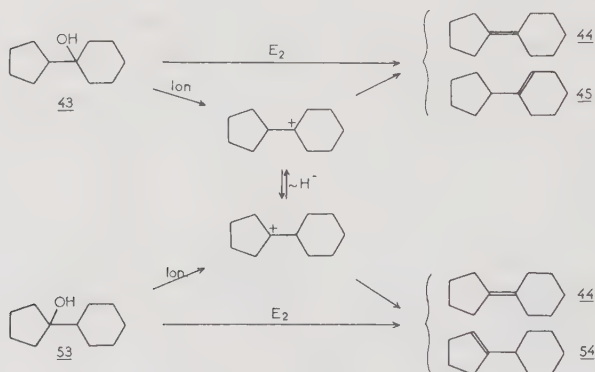
4 - ETUDE DE LA DESHYDRATATION DES ALCOOLS DE DESAMINATION.

Dans cette série nous avons étudié la déshydratation de trois alcools : le cyclohexyl-1 cyclopentanol 53, le cyclopentyl-1 cyclohexanol 43 et le spiro[4, 5]undécanol-1 46.

DESHYDRATATION DES CYCLOPENTYL-1 CYCLOHEXANOL ET CYCLOHEXYL-1 CYCLOPENTANE

Aucune publication n'a été relevée en ce qui concerne le cyclopentyl-1 cyclohexanol ; lors de la réaction du cyclohexyl-1 cyclopentanol avec l'acide polyphosphorique. CHRISTOL, JACQUIER et MOUSSERON (18) obtiennent le cyclohexyl-1 cyclopentène. Devant l'absence de détermination quantitative, nous avons analysé le comportement de ces deux alcools sous l'action de trois déshydratants : le chlorure de zinc, le sulfate acide de potassium et l'oxychlorure de phosphore.

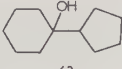
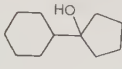
Schéma VIII



Le schéma VIII résume l'ensemble des possibilités théoriques ; il apparaît qu'à partir des deux substrats on pourra obtenir trois oléfines isomères : le cyclopentylidèncyclohexane 44, le cyclopentyl-1 cyclohexène 45 et le cyclohexyl-1 cyclopentène 54. Dans tous les cas, seule la formation des hydrocarbures 44 et 54 a été observée ; nous avons développé plus haut leur identification. Les résultats quantitatifs sont rassemblés dans le tableau XIV. Nous soulignerons particulièrement quatre faits.

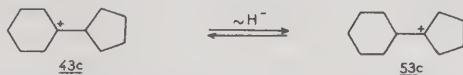
TABLEAU XIV

Déshydratation des cyclopentyl-1 cyclohexanol et cyclohexyl-1 cyclopentanol.

Alcools	 43			 53		
	Cl ₂ Zn	SO ₄ HK	POCl ₃	Cl ₂ Zn	SO ₄ HK	POCl ₃
	35	37	38	46	76	94
	65	63	62	54	27	6

Considérons d'abord le rapport des oléfines exo et endo issues du cyclohexyl-1 cyclopentanol 53 ; il est très voisin de celui obtenu à partir du cyclopentyl-1 cyclopentanol, 40/60. Le remplacement de la substitution cyclopentanique par un cycle à six éléments n'a pas modifié le cours de la réaction qui dépend ainsi uniquement de la nature du cycle supportant la fonction ; mais il faut relever son indépendance vis à vis de la nature de l'agent de déshydratation.

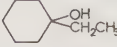
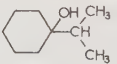
Remarquons en second lieu la formation de cyclohexyl-1 cyclopentène à partir du cyclopentyl-1 cyclohexanol 43 ; elle révèle l'existence d'une migration du carbonium 43c en 53c. L'évolution du rapport des oléfines 44 et 54 avec la nature du déshydratant D montre que cette transposition prototropique est d'autant plus importante que le milieu est plus électrophile. Mais, d'après nos observations antérieures, le pouvoir électrophile de l'agent de déshydratation va de pair avec la production du carbonium 43c ; il semblerait donc que la migration de ce carbonium en 53c soit totale et que la formation de cyclohexyl-1 cyclopentène traduise la compétition entre les réactions d'élimination E1 et E2 au niveau de l'oxonium 43. Ainsi, l'équilibre entre les carboniums 43c et 53c doit être très déplacé vers la droite en raison de la stabilisation plus rapide de 53c.



Autre constatation : la formation de cyclopentyl-1 cyclohexène n'a pas été mise en évidence. Ce fait est en contradiction avec les données de la littérature rassemblées dans le tableau XV où il apparaît que le produit cyclohexénique est toujours formé préférentiellement ; par ailleurs il est bien établi (43) qu'en série cyclohexanique, une double liaison endo est thermodynamiquement plus stable qu'une double liaison exo. Pour rendre compte de notre résultat, deux raisons peuvent être avancées : d'abord, l'existence d'une conformation privilégiée de l'alcool 43 qui favorise l'expulsion du proton tertiaire ; ensuite, et surtout, l'emploi d'une technique très douce. En effet, contrairement à TRAYNELIS et ses collaborateurs (44) qui opèrent vers 180°C pendant 9 à 14 h, les conditions expérimentales que nous avons utilisées permettent un contact très court avec l'agent de déshydratation à une température toujours inférieure à 140°C ; on autorise ainsi une production plus importante d'oléfine exo, moins stable, et évite au maximum une isomérisation ultérieure de ce produit.

TABLEAU XV

Déshydratation des méthyl, éthyl et isopropyl-1 cyclohexanols.

Alcools	Déshydratant	Oléfines		Référence
		exo	endo	
	Diméthylsulfoxyde	5	95	(44)
	id.	6	94	(44)
	id.	18	82	(44)

Enfin, nous noterons que, à l'opposé de ce qui avait été observé pour le cyclopentyl-1 cyclopentanol 11, la déshydratation du cyclopentyl-1 cyclohexanol 43 par le chlorure de zinc ne s'accompagne d'aucune transposition conduisant en particulier à des produits d'extension de cycle. Ce fait doit être caractéristique de la chaîne cyclohexanique puisque le diméthylcyclopentylcarbinol donne lieu à ces réarrangements (22).

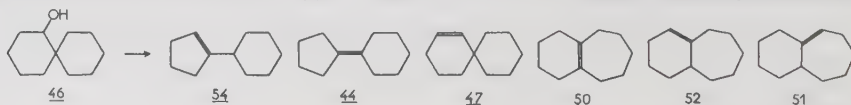
DESHYDRATATION DU SPIRO [5,5]UNDECANOL-1.

Ici, nous devons citer les travaux de plusieurs auteurs. En 1957, CHRISTOL, JACQUIER et MOUSSERON (18) ont identifié le cyclohexyl-1 cyclopentène comme étant le produit principal de la réaction avec l'acide polyphosphorique. Plus tard, KRAPCHO, Mc CULLOUGH et NAHABEDIAN (45) ont réalisé une première étude quantitative des hydrocarbures de déshydratation par le chlorure de zinc ; après hydrogénation totale ils ont trouvé 11 % de spiro[5,5]undécane, 62 % de cyclopentylcyclohexane et 27 % de bicyclo[5,4,0]



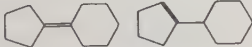
undécane trans. Ces résultats montrent qu'il se forme, au cours de la réaction, des produits de rétention, de régression et d'extension de cycle ; ils sont conformes aux prévisions résultant d'une étude théorique semblable à celle développée pour l'amine 4 (schéma VII).

Une plus grande précision des déterminations étant désirable, nous avons repris le problème. La déshydratation du spiro[5,5]undécanol-1 146 par nos trois déshydratants habituels conduit à des mélanges d'oléfinés dont les chromatogrammes en phase vapeur présentant tous six pics à 100, 103, 109 120, 138 et 156 mm. Ces six pics correspondent avec ceux donnés respectivement, par le cyclohexyl-1 cyclopentène 54, le bicyclo[5,4,0]undécène-1(7) 50, le spiro[5,5]undécène-1 47, l'ensemble du cyclopentylidèncyclohexane 44



et du bicyclo[5, 4, 0]undécène-1 51, le bicyclo[5, 4, 0]undécène-1(11) 52 et un produit de structure non déterminée ; des travaux sont actuellement en cours au laboratoire pour confirmer les données de la chromatographie en phase vapeur.

TABLEAU XVI
Déshydratation du spiro[5, 5]undécanol-1.

Déshydratants Hydrocarbures	Cl ₂ Zn		SO ₄ HK		POCl ₃	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
	10		30		38	
	59(60/40)		40(75/25)		34(95/5)	
	30(60/15/25)		27(70/20/10)		24(70/5/25)	
Hydrocarbure non identifié	1		3		4	

- (a) Proportions relatives des structures spirannique, juxtacyclique et bicyclique
(b) Rapports des isomères entre eux.

Nous avons pu déterminer les proportions relatives des différentes oléfines ; ces valeurs sont rassemblées dans le tableau XVI. Nous retiendrons simplement trois faits. En premier lieu, il faut noter que les pourcentages de spirène et de produits juxtacycliques sont très supérieurs à ceux obtenus à partir du spiro[4, 5]décanol-6 9 dans les mêmes conditions de déshydratation ; ces phénomènes sont la conséquence d'une moindre assistance anchimère à l'agrandissement de cycle. En ce qui concerne les produits juxtacycliques, on observe la même évolution que celle mise en évidence lors de la déshydratation du cyclopentyl-1 cyclohexanol ; quand on passe du chlorure de zinc à l'oxychlorure de phosphore, on diminue dans une grande proportion l'importance de la transposition prototropique. Rien n'est plus normal puisque les deux alcools donnent le même carbonium intermédiaire 43c.

L'influence de la nature de l'agent déshydratant sur le déroulement de la réaction est identique à celle mise en évidence lors de l'étude du spiro[4, 5]décanol-6 9. Une diminution du pouvoir électrophile favorise le développement du mécanisme E2 au détriment des transpositions ; ainsi la proportion de spirène croît quand on passe du Cl₂Zn au POCl₃. Mais nous ne pouvons avancer aucune conclusion sur l'intervention d'ions pontés intermédiaires.

Du point de vue qualitatif on remarque que la déshydratation de l'alcool 46 produit une oléfine de moins que la désamination de l'amine correspondante 4. On peut en déduire que cet hydrocarbure possède une structure dont la formation demande une très grande énergie que seule la décomposition du diazonium 4ea sera en mesure de lui fournir. Il reste aussi à déterminer la structure de l'oléfine correspondant au pic à 156 mm.

Remarquons pour terminer que nos résultats s'accordent avec ceux de la littérature. Parmi les produits de déshydratation, nous retrouvons bien le cyclohexyl-1 cyclopentène comme CHRISTOL, JACQUIER et MOUSSERON ;

cependant, il se forme en quantité plus faible que celle publiée par ces auteurs. La correspondance de nos valeurs avec celles de KRAPCHO, Mc CULLOUGH et NAHABEDIAN semble confirmer nos conclusions.

5 - ETUDE QUANTITATIVE DE LA DESAMINATION.

Comme pour l'amine 3 nous avons simplement envisagé les réactions de désamination en milieu phosphorique aqueux, acétique aqueux et acétique anhydre. Les proportions relatives des différents produits ont toujours été déterminées à partir des données chromatographiques ; en particulier nous avons pu apprécier une valeur de pourcentage relatif des bicyclo[5, 4, 0]undécène-1 et cyclopentylidénecyclohexane en considérant la dissymétrie du pic H_3 . La précision de nos déterminations sera évidemment plus faible que celle obtenue lors de nos précédentes études, mais suffisante pour pouvoir discuter des principaux phénomènes.

Dans le tableau XVII nous avons associé les hydrocarbures que nous n'avons pas identifiés, mais cela n'implique pas que ces produits dérivent du même ion carbonium intermédiaire. L'analyse détaillée de nos résultats confirme les hypothèses que nous avons avancées dans l'étude des amines 1 et 3.

Relevons en premier lieu l'absence de produits cyclohexyl-1 cyclopentaniques dénotant l'absence de transposition prototropique lors de la désamination. Ici encore on caractérise seulement l'oléfine exo à partir du cyclopentyl-1 cyclohexyl carbonium 43c ; en raison de leurs distances de rétention il est en effet peu probable que l'un des deux hydrocarbures de structure inconnue s'identifie au cyclopentyl-1 cyclohexène 45.

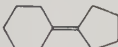
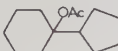
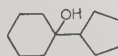
La production peu importante de produits bicycliques d'extension, 17 % en moyenne contre 50 % à partir de l'amine 1, met une fois de plus en évidence le rôle du cycle en position α -spirannique de la fonction amine. Lorsqu'on passe du milieu aqueux au milieu anhydre on favorise la formation des produits non transposés au détriment des produits bicycliques ; ce phénomène met une fois de plus en évidence la plus grande stabilité du diazonium en milieu moins polaire, stabilité qui autorise des réactions d'élimination et de substitution plus importantes.

Le rapport de l'oléfine aux produits de substitution non transposés se rapproche davantage de celui obtenu à partir de la cyclohexylamine, 17/83, que le rapport analogue donné par la spiro[4, 5]décaneamine-6, 85/15. D'après ce que nous avons dit pour cette dernière amine, les transpositions affectant les diazoniums 4a et 4e doivent donc intervenir avec des vitesses voisines. L'étude des compétitions élimination/substitution en séries juxtacyclique et bicyclique sera envisagée dans le troisième chapitre.

Il est très difficile de mettre en évidence le rôle des ions pontés lors de la désamination nitreuse de la spiro[5, 5]undécaneamine-1. En série cyclopentyl-1 cyclohexanique on n'observe qu'un seul hydrocarbure et en série bicyclo[5, 4, 0]undécanique la précision de nos déterminations est insuffisante. Le seul indice est fourni par les bicyclo[5, 4, 0]undécaneols-1 trans et cis. En milieu aqueux, favorable à la formation d'ions carboniums symétriquement solvatés, le rapport des deux isomères indique clairement que l'alcool cis est thermodynamiquement plus stable que l'alcool trans ; en milieu anhydre,

TABLEAU XVII

Désamination nitreuse de la spiro[5,5]undécanamine-1

Milieux réactionnels Produits de désamination.	PO ₄ H ₃ aqueux			CH ₃ CO ₂ H aqueux			CH ₃ CO ₂ H anhydre		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
	19	{	62	20	{	52	28	{	35
			27			21			53
			38			12			12
	31	{	46	29	{	43	34	{	59
			2			55			24
			54			17			17
  	19	{	39(40/20/40)	18	{	42(35/30/35)	12	{	59(40/30/30)
 			3(16/84)			55(35/65)			27(35/65)
 			61(30/70)			14(10/90)			14(10/90)
Oléfines non identifiées (pics à 148 et 156 mm)	9	(91/9)		10	(89/11)		9	(84/16)	
Acétate non identifié				23	{	1	17	{	37
Alcool non identifié	22				{	99		{	63

(a) Proportions relatives des structures spirannique, juxtacyclique et bicyclique.

(b) Proportions relatives des oléfines, alcools et acétates.

(c) Rapport des isomères entre eux.

la proportion plus marquée d'isomère cis doit refléter l'intervention d'un ion ponté, comme pour les autres amines.

Remarquons pour terminer la proportion importante de produits de structure non déterminée qui traduit l'existence d'un quatrième chemin réactionnel à partir du diazonium intermédiaire.

CHAPITRE III

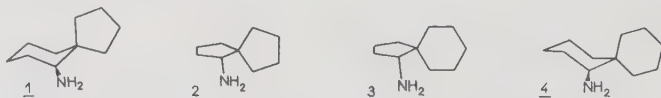
Au terme de nos travaux, nous connaissions le comportement des quatre amines α -spiranniques à cycles normaux sous l'action de l'acide nitreux. Dès lors, deux études comparatives devaient être effectuées. D'abord une comparaison entre les résultats de nos désaminations afin de dégager les facteurs structuraux gouvernant la réaction de ces amines. Ensuite une comparaison entre ces résultats et ceux obtenus, à partir de substrats de même structure (alcools, tosylates, oléfines), par d'autres réactions acidocatalysées (Ritter, solvolysé, isomérisation) ; nous mettrons ainsi en évidence l'influence du caractère très particulier de la désamination nitreuse sur le comportement des composés α -spiranniques.

1 - FACTEURS STRUCTURAUX INTERVENANT LORS DE LA DÉSAMINATION NITREUSE DES AMINES α -SPIRANNIQUES

Dans cette étude comparative des amines 1, 2, 3 et 4 nous distinguerons deux points ; l'influence de la nature du cycle supportant la fonction et celle du cycle en position α -spirannique de la même fonction. Nous considérons enfin les compétitions entre réactions d'élimination et de substitution au niveau des carboniums tertiaires bicycliques et juxtacycliques.

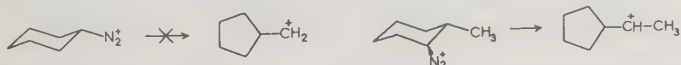
A - INFLUENCE DU CYCLE PORTANT LA FONCTION.

Nous la mettrons en évidence en comparant les amines 1 et 2 dont les cycles adjacents sont identiques et comportent cinq éléments. Il apparaît immédiatement que l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale autorise l'intervention du mécanisme de régression ; mais les deux substrats donnent, dans les mêmes conditions des proportions de produits spiranniques identiques.



Dans les amines cyclohexaniques, deux facteurs permettent une régression : d'abord l'existence d'une conformation dans laquelle les atomes sont en position favorable pour donner lieu à cette transposition ; ensuite, et surtout, l'obtention d'une structure dont la tension interne n'est pas trop

différente de la précédente. Mais un autre facteur doit intervenir ; en effet, la désamination de l'amine 1 donne 45 % de produits de régression alors que la cyclohexylamine ne donne que des produits non transposés (9). Pour rendre compte de ce fait, il faut considérer la nature des carboniums formés ; d'après TCHOUBAR (60) en effet, seuls se forment les carboniums de stabilité supérieure ou égale à celui issu directement du diazonium. Remarquons qu'à partir de la spiro[4,5]décanamine-6 1 on aboutit à un carbonium tertiaire plus stable alors que la cyclohexylamine donnerait un carbonium primaire moins stable ; cette observation explique les résultats obtenus. Une confirmation est apportée par la méthyl-2 cyclohexylamine trans (9) ; ici on doit trouver des produits de régression, étant donné que le carbonium issu d'une transposition concertée est de nature secondaire comme l'intermédiaire non transposé ; on obtient effectivement 12 % de ces produits.

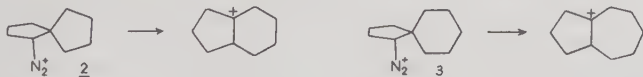


Le fait que les amines 1 et 2 fournissent des proportions identiques de spirène signifie simplement que la vitesse de décomposition du diazonium est identique dans les deux cas.

Les mêmes phénomènes se retrouvent quand on compare les amines 3 et 4 dans lesquelles le cycle adjacent comporte six éléments. Notons la proportion importante de spirène à partir de la première lorsqu'on opère en milieu anhydre ; le fait est remarquable pour un composé de type néopentylique.

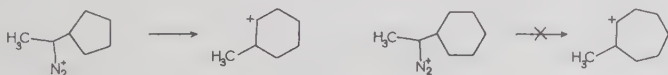
B - INFLUENCE DU CYCLE ADJACENT.

On peut la mettre en évidence en comparant les amines cyclopentaniques 2 et 3. Il apparaît immédiatement que l'introduction d'un cycle adjacent a six carbones entraîne un ralentissement des phénomènes d'extension de cycle.



Les conformations spatiales étant les mêmes dans chaque cas, ce fait doit s'expliquer par les variations des tensions cycliques internes. Avec l'amine 2 on passe d'un cycle à cinq éléments relativement tendu à un cycle à six éléments pratiquement sans tension ; par contre, l'amine 3 donnera une chaîne cyclopentanique qui ne sera pas moins tendue que la structure initiale. On doit donc s'attendre normalement à une assistance anchimère moins importante dans le second cas que dans le premier ; il en découlera une vitesse d'extension plus faible et, par suite, une plus grande formation de produits non transposés.

Qualitativement, ce phénomène se retrouve lors de la désamination nitreuse des α -aminoéthylcyclopentane et α -aminoéthylcyclohexane (10) ; seule la première amine donne des produits d'agrandissement du cycle.

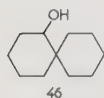


Le même phénomène apparaît encore lors des réactions de déshydratation et d'acétylolyse des alcools et tosylates spiranniques correspondant aux amines 2 et 3. Ainsi sous l'action de l'oxychlorure de phosphore, le spiro[4,4]nonanol-1 donne uniquement des bicyclo[4,3,0]nonènes d'extension alors que le spiro[4,5]décanol-1 fournit un mélange équimoléculaire de spirène et de bicyclo[5,3,0]décènes. Il en est de même pour l'acétylolyse des tosylates (3) ; dans ce cas l'étude des vitesses de réaction permet de préciser quantitativement l'importance de l'assistance anchimère (20).

Comparons maintenant les amines cyclohexaniques 1 et 4 dans lesquelles les cycles adjacents contiennent respectivement cinq et six atomes de carbone. Comme on pouvait le prévoir par l'étude des tensions internes, on obtient

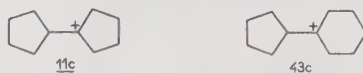


dans le second cas de 2,5 à 3,5 fois moins de produits d'agrandissement de cycle que dans le premier. Remarquons que la structure de l'amine 4 permet une comparaison entre la régression et l'extension de la chaîne cyclohexanique. D'après les résultats que nous avons obtenus il semblerait que le premier réarrangement soit favorisé par rapport au second ; mais il y a l'indétermination due à la présence des produits de structure non déterminée. Le phénomène est plus net à partir de l'alcool correspondant ; ainsi si nous considérons la déshydratation par le chlorure de zinc. L'alcool 46 donne 60 % de produits de régression contre 30 % de produits d'extension. Il semblerait donc que la structure bicyclo[5,4,0]undécannique soit plus tendue que la structure cyclopentylcyclohexanique.



C - REACTIVITE RELATIVE DES CARBONIUMS TERTIAIRES.

Dans le cadre de l'étude comparative de nos quatre amines, il était intéressant de considérer les compétitions entre réactions d'élimination et de substitution au niveau des carboniums formés. Nous examinerons en premier lieu, le comportement des carboniums cyclopentyl-1 cyclopentyle 11c et cyclopentyl-1 cyclohexyle 43c en milieu phosphorique aqueux ; nous choisissons spécialement ce milieu afin d'éviter au maximum l'influence des ions pontés. Ces deux intermédiaires se forment selon un même processus et se trouvent dans un milieu réactionnel identique ; ainsi, les produits qui résulteront de leur stabilisation seront uniquement fonction de leur réactivité. Expérimentalement, on observe que le rapport des oléfines aux alcools obtenus a pour

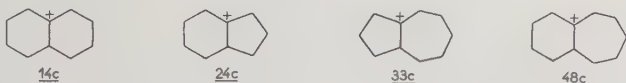


valeur : 25/75 à partir du carbonium 11c et 45/55 à partir du carbonium 43c ; par rapport aux réactions d'élimination, les réactions de substitution sont plus rapides en série cyclopentannique qu'en série cyclohexannique. Cette observation est en accord complet avec les résultats de BROWN (page 26).

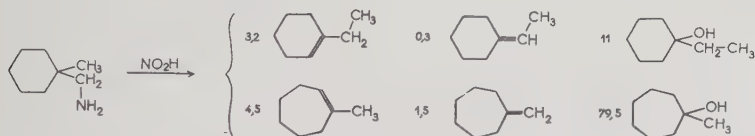
Mais on ne peut l'opposer aux conclusions découlant d'une application de la théorie dite de "l'I. strain" développée par le même auteur (29). Sur

la base des variations de tension interne, BROWN affirme que le passage d'un carbone trigonal à un carbone tétraogonal est plus facile en série cyclohexanique qu'en série homologue inférieure. Cette théorie ne peut être appliquée ici car elle ne tient pas compte de la réactivité relative des carboniums, réactivité qui est en relation directe avec leur stabilité ; les résultats obtenus sembleraient indiquer que le carbonium 11c, plus stable que 43c, a une vie plus longue et permet un développement plus important des réactions SN 1 avec le solvant.

Passons à l'étude du comportement des carboniums bicycliques 14c, 24c, 33c et 48c, toujours en milieu phosphorique aqueux. Les rapports oléfines/alcools obtenus à partir de ces intermédiaires ont respectivement



pour valeur : 64/36, 35/65, 39/61 et 48/52. Il faut signaler tout de suite que ces résultats s'accordent avec les précédents et surtout avec ceux de BROWN (29) et de KOTANI (35). Rappelons que lors de la solvolysé des chloro-1 méthylcyclohexane, chloro-1 méthylcyclopentane et chloro-1 méthylcycloheptane, BROWN a trouvé que le quotient de la vitesse d'élimination par la vitesse de substitution était 2,7 fois plus grand en série cyclohexanique qu'en série cyclopentanique ou cycloheptanique. On aboutit au même résultat à partir des travaux de KOTANI sur la désamination nitreuse du méthyl-1



aminométhylcyclohexane ; si l'on se réfère aux alcools, les hydrocarbures cyclohexaniques se forment sensiblement trois fois plus vite que les hydrocarbures cycloheptaniques.

Dès lors, il est relativement aisé d'interpréter l'évolution du rapport oléfine/alcool. L'élimination très préférentielle observée à partir du carbonium 14c traduit simplement la présence de deux chaînes cyclohexaniques dans sa structure. Si l'on remplace l'un des cycles à six éléments par un homologue inférieur, 24c, ou supérieur, 48c, on stabilise le carbonium et, par suite, favorise la substitution. Le remplacement des deux cycles donne un cas intermédiaire.

Il est remarquable de constater que cette évolution se prolonge dans la composition des produits d'élimination et de substitution. Ainsi, les alcools obtenus à partir du carbonium décalinique 14c sont formés par 70 % d'isomère trans et 30 % d'isomère cis ; les carboniums 24c et 48c qui diffèrent du premier par un seul cycle donnent des mélanges contenant seulement 22 et 29 % d'alcool trans. Enfin, le carbonium perhydroazulénique ne donne que 7 % de cet isomère. Le même phénomène se retrouve, mais de façon moins nette avec les oléfines.

2 - CARACTÈRE PARTICULIER DE LA DÉSAMINATION NITREUSE

Dans le laboratoire du Professeur CHRISTOL l'étude de la réactivité des composés α -spiranniques a été envisagée à travers leur comportement dans plusieurs réactions acidocatalysées : les réactions de RITTER et de KOCH et HAAF sur les alcools (1), la solvolysé des tosylates (3), la désamination nitreuse des amines, la déshydratation des alcools et l'isomérisation des hydrocarbures (2). Nous avons rassemblé dans le tableau XVIII les résultats obtenus par G. SOLLADIE, C. ARNAL et R. VANEL.

TABLEAU XVIII

Réactions acido-catalysées sur les composés α -spiranniques.

Réactions Substrats	Isomérisation sur A. p. T. S. (-XH)	Acétyllysé (X = OTs)	RITTER (X = OH)	KOCH et HAAF (X = OH)
	100 % Octalines : $\Delta^9(10)$ 29 % $\Delta^1(9)$ 11 %	98 % Octalines : $\Delta^9(10)$ 82 % $\Delta^1(9)$ 18 % 2 % Acétates	• N-acétylamine-9 décaline trans (Rdt 90 %)	• (Rdt 60 %) Acides décaline carboxyliques-9 cis : 75 % trans : 25 %
	100 % bicyclo [4, 3, 0]nonènes : -1(6) 91 % -1(9) 9 %	99 % bicyclo [4, 3, 0]nonènes : -1(6) 88 % -1(9) 12 % 1 % Acétates	• Bicyclo[4, 3, 0]no- nanamine-1 cis (Rdt 35 %)	• (Rdt 10 %) Acides bicyclo [4, 3, 0]nonane carboxyliques-1 trans : 3 % cis : 97 %

• Les carbures n'ont pas été étudiés.

Il est important de signaler que les réactions de RITTER s'effectuent vers 70°C, en milieu très concentré dans l'acide sulfurique 96 %, et sous l'action d'acétonitrile ou d'acide cyanhydrique. Les réactions de KOCH et HAAF interviennent vers 10°C, dans les mêmes conditions, mais avec l'acide formique. Pour les solvolyses on opère à 100°C, en milieu très dilué dans l'acide acétique anhydre et en présence d'acétate de sodium. Enfin, l'isomérisation des oléfines spiranniques est réalisée par l'acide paratoluène-sulfonique en milieu toluénique.

Toutes ces réactions donnent les mêmes types de produits. Tous les mécanismes proposés doivent donc faire apparaître un intermédiaire commun



de structure α -spirannique, l'intermédiaire le plus probable est un ion carbonium, 9c ou 29c, résultant de la perte du substituant nucléophile : OH_2 , N_2 ou HO-Ts . Ulérieurement, cette espèce ionique se stabilise et fournit, selon les conditions, des produits d'élimination et de substitution non transposés et transposés.

Cependant l'ionisation initiale ne saurait être la seule étape déterminante ; s'il en était ainsi, toutes les réactions devraient conduire aux mêmes structures. En effet, la nature du milieu ne doit pas affecter de façon sensible le réarrangement d'un carbonium classique ; elle gouverne seulement les compétitions entre réactions d'élimination et de substitution au niveau des intermédiaires ioniques. Les différences entre les résultats obtenus par désamination, déshydratation, solvolysé, etc... traduisent une pluralité de mécanismes. Dès lors, il est important de connaître le comportement des carboniums 9c et 29c en l'absence de tout réactif nucléophile ; pour cela on s'adresse à la réaction d'isomérisation des oléfines α -spiranniques qui ne peut intervenir que par un mécanisme ionique impliquant la formation intermédiaire de l'ion 9c ou 29c. Les résultats obtenus par R. VANEL (2) montrent que dans les deux cas envisagés il y a uniquement agrandissement de cycle. Ainsi, si une réaction libre intermédiairement le carbonium α -spirannique, elle conduira seulement à des produits bicycliques ; la présence d'autres structures indiquera l'intervention d'un mécanisme différent. En particulier, la désamination nitreuse de la spiro[4,5]décaminé-6 1 fournit plus de 50 % de produits non transposés et de produits de régression ; en ce sens la désamination se détache nettement des autres réactions acidocatalysées. STREITWIESER (25) formule la même conclusion en remarquant que l'acétolyse du tosylate du butanol-1 ne donne pas de produits secondaires contrairement à la désamination de la butylamine-1.

Par conséquent, pour rendre compte des résultats obtenus par désamination nitreuse, on doit considérer plusieurs mécanismes. C'est bien ce qui a été fait implicitement dans l'étude théorique des amines 1, 2, 3 et 4 ; ainsi, pour la spiro[4,5]décaminé-6 1, nous avons envisagé parallèlement une ionisation en carbonium α -spirannique, des transpositions concertées et des réactions bimoléculaires à partir du diazonium.

Ces différences sont évidemment imputables à la nature du substrat. Dans tous les cas il y a rupture hétérolytique de la liaison C-X ; nous devons considérer le caractère de cette scission. Lors des réactions de déshydratation, de RITTER, de KOCH et HAAF et de solvolysé on assiste au départ d'un groupe oxygéné alors que la désamination nitreuse libère une molécule d'azote. Le pouvoir nucléophile de l'azote étant très inférieur à celui de l'eau et de l'acide paratoluènesulfonique, la rupture de la liaison C-N demandera moins d'énergie que celle de la liaison C-O. STREITWIESER (11) évalue à 5 et 25 Kcal/mole les énergies d'activation correspondant respectivement aux deux types de dissociation.

En conséquence, cette décomposition aisée du diazonium autorise le développement de voies peu favorisées du point de vue énergétique et, de ce fait, interdites à partir des oxoniums. Ainsi s'explique la formation importante de produits cyclopentyl-1-cyclopentaniques lors de la désamination de l'amine 1. Par contre, les réactions de RITTER, de KOCH et HAAF et de solvolysé libèrent seulement le carbonium α -spirannique ; cet ion donne lieu ultérieurement à une transposition néopentylque et on n'obtient finalement que des produits à structure décalinique. Pour les réactions de déshydratation, il faut considérer le caractère électrophile du déshydratant. Les agents très

électrophiles favorisent la rupture de la liaison C-O et conduisent uniquement à des produits d'extension de cycle ; au contraire, les déshydratants peu électrophiles (SO_4HK , BO_3H_3 , POCl_3) permettent le développement de mécanismes concertés et la formation de spirène ou de produits de régression.

En conclusion, on peut dire qu'il n'y a aucune différence théorique entre la désamination nitreuse et les autres réactions acidocatalysées. Son caractère très particulier est dû simplement à la grande inertie chimique de l'azote en regard de celle des composés oxygénés : OH_2 , HOTs, HOD. On rejoint ici les conclusions de nombreux auteurs, tels STREITWIESER (11) (25), SILVER (26) et BERSON (65).

Au niveau des carboniums formés les compétitions élimination-substitution diffèrent beaucoup d'une réaction à l'autre. Si nous considérons uniquement les rapports des octalines aux produits de substitution décaliniques, nous obtenons respectivement des valeurs de 0/100, 98/2, 65/35 et 75/25 pour les réactions de RITTER, d'acétolyse et de désamination en milieu aqueux puis en milieu acétique. Ces variations sont étroitement liées aux conditions expérimentales très différentes dans chaque cas. Ainsi, la seule formation d'amide dans la réaction de RITTER correspond à une concentration élevée du substrat dans un réactif très nucléophile ; l'acétolyse des tosylates au contraire s'effectue en milieu très dilué dans un solvant peu nucléophile et donne très préférentiellement des oléfines.

La désamination semble se placer en position intermédiaire. En milieu aqueux on obtient moins d'alcools que d'amide dans la réaction de RITTER, mais on opère dans un milieu plus dilué et moins nucléophile. En milieu acétique on obtient plus d'esters que dans l'acétolyse ; la dilution et surtout l'intervention d'ions pontés pourraient expliquer cette différence. Une évolution semblable se retrouve en série bicyclo[4,3,0]nonanique.

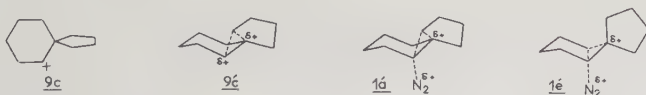
En dernier lieu nous examinerons les sélectivités relatives des trois réactions. On constate tout de suite que la production de Δ -1(9) octaline par isomérisation ou solvolysé est deux fois plus faible que par désamination ; d'autre part, les réactions de RITTER et de KOCH et HAAF donnent seulement le produit de substitution thermodynamiquement le plus stable alors que la désamination conduit aux deux alcools isomères. Pour les quatre réactions, ces faits s'accordent avec une ionisation totale du substrat en carbonium α -spirannique donnant ultérieurement le carbonium décalinique ; ils excluent sans ambiguïté l'intervention d'ions pontés comme dans la désamination nitreuse.

3 - CONCLUSION

L'étude détaillée de la désamination nitreuse de la spiro[4,5]décanamine-6 1 nous a permis de préciser le comportement des amines α -spiranniques sous l'action de l'acide nitreux. A côté d'une faible proportion de produits non transposés on obtient des produits de régression et des produits d'extension de cycle en quantités équivalentes. Il semble que les produits spiranniques soient formés directement à partir des diazoniums.

Les réarrangements sont plus complexes et leur interprétation en fonction des notions classiques permet seulement d'en donner un schéma rigide. On peut considérer qu'au stade du diazonium deux mécanismes interviennent ;

une ionisation simple donnant le carbonium 9c et des transpositions concertées conduisant intermédiairement aux ions pontés 1'e et 1'a. Ces ions pontés



peuvent, soit libérer les carboniums cyclopentyl-1cyclopentyle et décalyle-9, soit mener directement aux produits cinétiques. (cyclopentyl-1 cyclopentène et cyclopentyl-1cyclopentanol pour 1'e, $\Delta 1(9)$ octaline et décalol-9 cis pour 1'a). Le carbonium 9c donnera seulement des produits d'extension ; ici, il ne faut pas écarter l'hypothèse du passage par un ion ponté 9'c réagissant comme 1'a.

On peut donc dire qu'il existe trois voies réactionnelles et que les produits de désamination sont issus des ions diazoniums (spirène et spiranol), des carboniums tertiaires et des ions pontés (produits cinétiques). La formation des carboniums étant favorisée par les milieux fortement polaires, on peut agir sur les proportions des différents constituants en modifiant la nature du milieu ; ainsi, le passage du milieu aqueux au milieu acétique anhydre favorise la formation des produits cinétiques. En ce sens, le couplage des deux réactions est très intéressant puisqu'il met en évidence la compétition des mécanismes. En milieu aqueux la formation d'ions carboniums est préférentielle ; en milieu anhydre au contraire, on favorise les réactions bimoléculaires.

Les modifications des conditions expérimentales provoquent une évolution en accord avec le mécanisme proposé. Ainsi, une augmentation de la dilution ou de la température semble favoriser les réactions monomoléculaires ; par contre, une diminution de l'acidité du milieu développe la formation des carboniums en milieu aqueux et favorise celle des produits cinétiques en milieu anhydre.

Les hypothèses précédentes rendent compte également de la désamination des spiro[4,4]nonanamine-1 2, spiro[4,5]décanamine-1 3 et spiro[5,5]undécanamine-1 4. L'étude de ces amines permet surtout de dégager les phénomènes déterminant la structure des produits de la réaction. Leur nature néopentyl-lique favorise les phénomènes de transposition et la formation de produits non réarrangés dépend de la stabilité des différentes structures ; elle est prépondérante à partir de l'amine 3 mais devient secondaire avec les autres amines où les structures transposées sont plus stables.

L'étude de nos quatre amines α -spiranniques nous a permis encore de comparer la réactivité des carboniums tertiaires. Il apparaît nettement que les carboniums cyclopentaniques et cycloheptaniques réagissent plus vite avec le solvant qu'ils ne perdent un proton ; les carboniums cyclohexaniques au contraire sont moins stables et donnent davantage de produits d'élimination.

Parallèlement à la désamination nitreuse nous avons envisagé la déshydratation d'alcools spiranniques, juxtacycliques et bicycliques. Le seul mécanisme ionique ne permet pas de rendre compte de tous les résultats obtenus ; comme pour la désamination on doit envisager une compétition entre trois mécanismes : l'élimination E2 d'atomes d'hydrogène en position privilégiée (trans coplanaire), l'intervention d'ions pontés et la formation des ions carboniums classiques. Nous avons vérifié que l'utilisation de déshydratants très électrophiles : trifluorure de bore, acide sulfurique 4N, acide

polyphosphorique, acide paratoluènesulfonique et chlorure de zinc favorise la dernière voie ; au contraire, les déshydratants peu électrophiles : acide borique, sulfate acide de potassium et, surtout, oxychlorure de phosphore, autorisant un développement important des réactions bimoléculaires.

Nous avons terminé ce travail par une comparaison de la désamination nitreuse avec d'autres réactions acidocatalysées sur des substrats de même structure α -spirannique : alcools, tosylates, carbures. L'analyse des résultats obtenus met en évidence le caractère particulier de la désamination. Les différences observées s'expliquent d'abord en considérant la nature de la liaison C-N, beaucoup moins solide que la liaison C-O et qui permet des réactions nécessitant par ailleurs une grande énergie d'activation ; ainsi, la désamination de la spiro[4,5]décanamine-6 donne 45 % de produits dicyclopentaniques alors que l'acétolyse du tosylate de l'alcool correspondant en donne moins de 1 %. La désamination se caractérise d'autre part par l'intervention d'ions pontés qui conduisent à des répartitions parfois très différentes de celles obtenues à partir des ions carboniums.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

INDICATIONS GÉNÉRALES

Points de fusion.

Les points de fusion (F) ont été déterminés en capillaire à l'aide de l'appareil du Dr. TOTTOLI. Ils ne sont pas corrigés.

Spectres I.R.

Les spectres I.R. ont été déterminés au moyen d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 221 équipé d'un ensemble constitué d'un réseau et d'un prisme en chlorure de sodium. La position des bandes est donnée en cm^{-1} avec une précision de 3/1000.

Spectres R.M.N.

Les spectres R.M.N. des hydrocarbures éthyléniques ont été déterminés au moyen d'un appareil VARIAN A 60 opérant à une fréquence de 60 Mc. Les glissements chimiques sont exprimés en δ ppm, tels qu'ils ont été définis par TIERS (46). Ces spectres ont été décrits dans la partie théorique.

Chromatographie en couche mince.

Les chromatographies en couche mince ont été effectuées sur support d'alumine BROCKMANN non plâtrée. La méthode de révélation utilisée consiste en un contact avec des vapeurs d'iode suivi d'une pulvérisation d'acide sulfurique ; nous l'avons mise au point au laboratoire.

Chromatographie en phase vapeur.

L'appareil utilisé est un Fractovap modèle C de CARLO ERBA type ATC/f équipé d'un détecteur à thermistances. Les conditions expérimentales seront précisées dans chaque cas.

PREMIÈRE PARTIE (*)

Spiro[4,5]décanone-6 5.

Nous l'avons préparée, selon la technique de ZELINSKI et ELACINA (5), par déshydratation acidocatalysée du dihydroxy-1,1' dicyclopentane. A partir de 200 g. de cyclopentanone on obtient 70 g. de diol puis 55 g. de cétone ; rendement total : 28 %. Ce produit contient, d'après SAND et BOTTERON (47), 14 % de dicyclopentényle-1,1'.

$E_{b_{20}} = 100-110^{\circ}\text{C}.$

Oxime de la spiro[4,5]décanone-6.

30 g. (0,20 mole) de spirocétone et 38 g. de chlorhydraté d'hydroxylamine sont mis en solution dans 75 cm³ de pyridine anhydre et 150 cm³ d'éthanol anhydre ; on porte 15 h. au reflux. Après refroidissement, on verse le mélange dans un litre d'eau froide. L'oxime est libérée sous forme d'huile qu'on décante ; on extrait les eaux à l'éther et joint ces éthers à l'oxime. La solution organique est lavée à l'acide chlorhydrique 10 % pour éliminer la pyridine, puis à l'eau. On chasse le solvant sous vide et l'oxime précipite.

Après recristallisation dans l'éther de pétrole on obtient 25 g. de solide. Rendement : 80 %. F = 60-61°C. Litt.(7) F = 61-62°C.

Spiro[4,5]décanamine-6 1.

16,5 g. d'oxime (0,10 mole) sont dissous dans 40 cm³ d'éthanol absolu froid saturé d'ammoniac ; la solution obtenue est versée dans une bombe à hydrogénation avec 4 g. de nickel Raney. On hydrogène sous 80 kgp/cm². On filtre la solution hydrogénée sur papier, pour éliminer le catalyseur et chasse le solvant sous vide. L'amine brute obtenue est purifiée par l'intermédiaire de son chlorhydrate.

A cet effet, on dissout l'amine dans 100 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 % et extrait les impuretés à l'éther. On alcalinise ensuite par addition de 30 cm³ de soude à 40 % et extrait l'amine à l'éther de pétrole (5 fois). On chasse le solvant et distille. On recueille 28 g. d'amine 1 ; rendement : 85 %.

La spiro[4,5]décanamine-6 est un liquide incolore qui se carbonate facilement à l'air. $n_D^{20} = 1,4940$. $E_{b_{20}} = 105^{\circ}\text{C}.$

(*) Les première et deuxième parties correspondent respectivement aux chapitre I et II de la partie théorique.

Désamination nitreuse de la spiro[4,5]décanamine-6.

Nous avons utilisé la technique de COT (8). Dans un ballon de 500 cm³ à trois tubulures, on introduit 15,3 g (0,10 mole) d'amine, 20 cm³ d'acide perchlorique 10 M et 140 cm³ d'eau. On agite et ajoute, en 5 mn, une solution de 21 g. (0,30 mole) de nitrite de sodium dans 20 cm³ d'eau. L'agitation est maintenue pendant 5 h. à la température ambiante. On extrait le mélange réactionnel aqueux à l'éther de pétrole. Ces éthers sont lavés à l'acide chlorhydrique N, puis à la soude N et enfin à l'eau. Après évaporation du solvant, on recueille 13,0 g. de produits ; rendement : 90 %.

Pour récupérer l'amine non consommée, on alcalinise les eaux d'extraction par addition de soude. La base organique est libérée et extraite à l'éther de pétrole. Après évaporation des éthers on obtient 0,6 g. d'amine 1.

A - SEPARATION DES PRODUITS DE LA REACTION.

Ces produits ont été fractionnés en hydrocarbures, alcools et autres constituants par deux méthodes différentes : la chromatographie en phase liquide et la distillation d'après COT (8).

a) Chromatographie.

3,0 g. du mélange des produits de désamination sont chromatographiés sur une colonne contenant 180 g. d'alumine. Par élution à l'éther de pétrole on sort 0,58 g. d'hydrocarbures. Avec le mélange éther de pétrole 90 % - éther éthylique 10 % on recueille 0,25 g. de produits cétoniques et azotés, puis passent les alcools ; ceux-ci sont élués en totalité - soit 1,07 g - avec un éther de pétrole contenant 50 % d'éther éthylique. 1,1 g. de produits n'ont pu être récupérés ; ce sont des polymères de condensation, bruns, qui se fixent irréversiblement sur l'adsorbant. L'opération a été contrôlée par chromatographie sur plaque.

En résumé, le mélange réactionnel nous a donné : 55 % d'hydrocarbures et alcools (rapport molaire 38,5/61,5), 8 % de produits intermédiaires et 37 % de produits de polycondensation.

b) Distillation fractionnée.

La distillation de 10,0 g. du mélange précédent sous un vide de 20 mm. de mercure permet de séparer : une fraction (A) de 2,5 g. distillant entre 70 et 100°C, une fraction (B) de 2,8 g. distillant entre 100 et 140°C et un résidu (C) dont la masse s'élève à 4,7 g. L'utilisation de cette technique ne permet pas une résolution comparable à la précédente. La comparaison des résultats permet simplement de conclure que les produits de polycondensation se retrouvent dans le résidu de distillation.

Dans le but de déterminer la composition des fractions (A), (B) et (C) nous les avons chromatographiées sur colonne d'alumine, dans les mêmes conditions et selon la même méthode que celles précisées plus haut. Ces trois fractions donnent respectivement : 1.50 g, 0.40 g. et des traces d'hydrocarbures, 0.10 g. 0.20 g. et 0.50 g. de produits intermédiaires et 0.80 g, 2.00 g. et 0.40 g. d'alcools. Finalement, à partir de 10,0 g. de produits de désamination on obtient : 5,1 g. d'hydrocarbures et alcools (rapport molaire 40/60), 0,8 g. de produits intermédiaires et 4,1 g. de polymères ; ce résultat est en accord avec celui obtenu par chromatographie directe.

B - ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DES PRODUITS NORMAUX : HYDROCARBURES ET ALCOOLS.

a) Chromatographie des hydrocarbures.

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Colonne : longueur 2,50 m ; diamètre intérieur 5 mm.

Phase stationnaire : Célite C 22, 299-590 mailles/cm², à 25 % de carbowax 1500.

Température de la colonne : 130°C.

Température de la chambre de vaporisation : 200°C.

Gaz vecteur : hydrogène.

Débit gazeux : 90 cm³/mn.

Chromatogramme (voir Figure 1).

Il présente cinq pics H1, H2, H3, H4 et H5 ayant respectivement pour distances de rétention réduites : 100, 113, 127, 141 et 151 mm. Leurs aires relatives ont pour valeur 9, 14, 17, 51 et 9 %. L'aire d'un pic a été évaluée comme le produit de sa hauteur par sa largeur à mi-hauteur (48). Lorsque cette dernière valeur n'a pu être déterminée directement sur le chromatogramme, nous l'avons calculée en utilisant sa propriété d'être proportionnelle à la distance de rétention du pic (cas de H5). L'erreur relative est dans tous les cas inférieure à 5 %.

b) Chromatographie des alcools.

Conditions d'utilisation du chromatographe :

Colonne : longueur 2,50 m ; diamètre intérieur 5 mm.

Phase stationnaire : Célite C 22, 299-590 mailles/cm², à 25 % de carbowax 1500.

Température de la colonne : 180°C.

Température de la chambre de vaporisation : 230°C.

Gaz vecteur : hydrogène.

Débit gazeux : 135 cm³/mn.

Chromatogramme (voir Figure 1).

Il présente quatre pics aux distances de rétention réduites de : 100, 110, 144 et 158 mm. Aires relatives : 23, 69, 7 et 1 %.

C - SEPARATION DES MELANGES DE PRODUITS INTERMEDIAIRES, D'HYDROCARBURES ET D'ALCOOLS PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE.

a) Les produits intermédiaires.

Le chromatogramme de ce mélange sur couche mince d'alumine met en évidence cinq produits susceptibles d'être séparés sur colonne. Ainsi, 1 g. du mélange a été chromatographié sur une colonne de diamètre intérieur égal à 1,5 cm. remplie avec 110 g. d'alumine. On élue successivement avec de l'éther de pétrole pur et avec des éthers de pétrole contenant 3 % d'éther éthylique, puis 6 %, 9 %, 12 %, etc... On recueille, dans l'ordre d'élution, cinq fractions de 250, 180, 40, 370 et 100 mg donnant chacune une seule tache sur plaque. Nous avons effectué un certain nombre de déterminations physiques sur ces composés.

Première fraction.

Solide gélatineux fondant à la température ambiante.

Analyse pondérale : C % 87,30 , H % 12,70

Correspond à $(C_{10}H_{17})_n$.

Masse moléculaire (par osmométrie) : 312 correspondant à $n = 2,3$.

Spectre I.R. (CCl_4) : 2955, 2928, 2870, 2856, 1450 et 1368 cm^{-1} .

Deuxième fraction.

Identifiée à la spiro[4,5]décanone-6 par spectrographie I.R.

Troisième fraction.

Solide blanc. F = 41°C (éther de pétrole)

Analyse : C % 52,62, H % 7,67, O % 27,36, N % 12,35.

Correspond à $C_{10}H_{18}N_2O_4$.

Spectre I.R. (CCl_4) : Bandes caractéristiques à 1526, 1345, 1322, 1182 et 840 cm^{-1} .

Quatrième fraction.

Solide jaune : F = 31°C (éther de pétrole).

Analyse : C % 66,03 ; H % 10,00 ; O % 8,80 ; N % 15,12.

Correspond à $C_{10}H_{18}N_2O$.

Spectre I.R. (CCl_4). Bandes caractéristiques à 1490, 1470, 1430 1188, 1125, et 1045 cm^{-1} .

En milieu fortement basique ce produit donne le carbure $(C_{10}H_{17})_n$.

Cinquième fraction.

Liquide donnant une tache rouge en chromatographie sur couche mince.

Oxime : F = 141°C (EtOH). Aucun abaissement du point de fusion par mélange avec l'oxime de la bicyclo[5,3,0]décène-1(7)one-2 40.

b) Les hydrocarbures.

2,5 g. du mélange d'oléfines sont chromatographiés sur une colonne de diamètre intérieur égal à 2,5 cm remplie avec 220 g. de silicé à 30 % de NO Ag. Les produits correspondant aux pics H_4 et H_5 sont élués avec l'éther de pétrole ; les trois autres sont élués avec le même solvant contenant 1 % d'éther éthylique. Nous avons vérifié la composition de chaque fraction par chromatographie en phase vapeur ; finalement on obtient :

1,05 g. d'hydrocarbure H_4 pur

0,27 g. de mélange $H_4 + H_5$

0,08 g. d'hydrocarbure H_5 pur

0,26 g. d'hydrocarbure H_3 pur

0,21 g. de mélange $H_3 + H_2$

0,17 g. d'hydrocarbure H_2 pur

0,15 g. de mélange $H_2 + H_1$

0,11 g. d'hydrocarbure H_1 pur

Nous avons pris les spectres I.R. des cinq oléfines ainsi isolées.

c) Les alcools.

Nous les avons d'abord analysés par chromatographie sur couche mince d'alumine. En éluant avec un mélange de 70 % d'éther de pétrole et 30 % d'éther éthylique, on obtient un chromatogramme présentant trois taches de Rf. 0,72, 0,47 et 0,30. Ces valeurs indiquent qu'une séparation des produits est possible.

4,3 g. d'alcools sont introduits dans une colonne de diamètre intérieur égal à 2,5 cm et contenant 420 g. d'alumine. Nous avons élué avec des mélanges d'éther de pétrole et d'éther éthylique dans lesquels ce dernier se trouve en proportions croissantes : 15 %, 18 %, 21 % etc... ; chaque fraction a été analysée par chromatographie sur plaque. On obtient :

1,00 g d'alcool de Rf = 0,72

2,90 g d'alcool de Rf = 0,47

0,10 g d'alcools de Rf = 0,47 et Rf = 0,42

0,30 g d'alcool de Rf = 0,30

Spiro[4, 5]décanol-6 5.

A - PURIFICATION DE LA SPIRO[4, 5]DECANONE-6 5.

45 g. de chlorhydrate de semi-carbazide et 45 g. d'acétate de sodium sont dissous, à chaud, dans 200 cm³ d'eau distillée. A cette solution on ajoute 30 g. (0,20 mole) de cétone 5 et de l'éthanol jusqu'à homogénéisation du mélange. On porte à 1 h. au reflux. On verse alors dans deux litres d'eau froide et laisse cristalliser la semi-carbazone. On filtre sur verre fritté et lave abondamment le précipité à l'eau puis à l'éther de pétrole.

Pour régénérer la cétone, on mélange 35 g. de semi-carbazone et 100 cm³ d'acide sulfurique à 10 %. L'hydrolyse est terminée après 1 h. de reflux. On refroidit, décante la couche organique et extrait à l'éther de pétrole. Après évaporation du solvant, la cétone est distillée sous vide. On obtient 27 g. de liquide incolore. Rendement : 70 %.

E_{b20} = 107°C. Litt (5) : E_{b13} = 99-100°.

Spectre I.R. (CCl₄). Bande C = O : 1695 cm⁻¹.

Bandes caractéristiques : 1340, 1305, 1120 et 945 cm⁻¹.

B - SPIRO[4, 5]décanol-6 9.

15 g. (0,10 mole) de cétone 5 sont hydrogénés dans 50 cm³ d'éthanol avec 1 g. de nickel Raney. On opère à 80°C sous 100 kgp/cm². L'hydrogénation est terminée en 24 h ; on filtre le catalyseur, chasse le solvant et distille l'alcool. E_{b20} = 116-118°C. Rendement : 90 %.

La purification de 1 g. d'alcool 9 par chromatographie sur 50 g. d'alumine donne 0,8 g. d'un liquide incolore cristallisant à froid sous forme d'aiguilles. F = 21°C ; n_D²⁵ = 1,4985.

Spectre I.R. (CCl₄) : Bande O-H libre : 3625 cm⁻¹.

Bandes caractéristiques : 1040 et 940 cm⁻¹.

Chromatogrammes. En couche mince, une tache jaune Rf 0,42.

En phase gazeuse, un pic à 156 mm.

Cyclopentyl-1 cyclopentanol 11.

A - CARBOMETHOXYCYCLOPENTANE 21.

3,4 g. d'acide cyclopentanecarboxylique préparé selon la technique de PAYNE et SMITH (49) sont mis en solution dans 50 ml d'éther éthylique. Dans ce milieu on ajoute goutte à goutte une solution de 1,7 g. de diazométhane dans 50 cm³ du même solvant en maintenant la température entre 0 et 5°C ; la solution doit être jaune en fin d'addition. On laisse 12 h. à température ambiante. La solution étherée est alors lavée au carbonate de sodium à 10 %, puis à l'eau. On sèche et chasse le solvant.

L'ester obtenu est purifié par chromatographie sur une colonne remplie avec 35 g. d'alumine. On obtient finalement 3,4 g. de carbométhoxycyclopentane ; rendement : 90 %.

B - CYCLOPENTYL-1 CYCLOPENTANOL 11.

Sous azote on prépare un réactif de Grignard à partir de 4,9 g. de magnésium et 19,5 g. de dibromo-1,4 butane dans 110 cm³ de T.H.F. En agitant on ajoute goutte à goutte 3,8 g. d'ester méthylique 21 dans 30 cm³ de T.H.F. On laisse agiter 12h et reposer 24h.

On hydrolyse à 20°C avec une solution saturée de chlorure d'ammonium et extrait à l'éther de pétrole. On sèche, chasse le solvant et purifie soigneusement l'alcool par chromatographie sur 180 g. d'alumine. Par élution à l'éther de pétrole on élimine l'ester et le dibromure qui n'ont pas réagi ; le cyclopentyl-1 cyclopentanol est élué avec un mélange à 20 % d'éther éthylique dans l'éther de pétrole. On recueille ainsi 3,7 g. d'alcool ; rendement : 80 %.

Liquide incolore, $E_{b_{20}} = 111^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4865$.

Chromatogrammes. En couche mince, une tache bleue R_f 0,47.

En phase vapeur, un pic à 112 mm.

Analyse : $C_{10}H_{18}O$. Calc. C % 77,87 H % 11,76

Tr. C % 78 38 H % 11,60

Spectre I.R. (CCl_4) : O-H libre : 3622 cm^{-1}

Bande caractéristique : 990 cm^{-1} .

$\Delta 9(10)$ octaline 16.

A - REDUCTION DE LA TETRALINE.

Nous avons utilisé la technique de REGGEL, FRIEDEL, WENDER (50). On réalise un mélange de 66 g. de tétraline (0,47 mole) et 500 cm³ d'éthylène diamine distillée sur potasse, auquel on ajoute 21 g. de lithium (3,0 moles) par fractions de 3 g. chaque 30 mn. Après 3 h. d'agitation supplémentaires la solution devient gris ardoise. Sa décomposition s'effectue par addition de 200 cm³ d'éthanol en 20 mn. On verse le tout sur 2 litres de glace et extrait à l'éther de pétrole. On lave les éthers à l'acide sulfurique 5 % pour éliminer la diamine, chasse le solvant et distille. On obtient 60 g. de produits titrant 80 % d'actalines ; rendement : 70 %. $E_{b_{20}} = 75-85^{\circ}\text{C}$.

B - PREPARATION DU NITROSO-CHLORURE.

On mélange, à -15°C , 60 g. d'hydrocarbures, 80 g. de nitrite d'isoamyle et 100 ml d'acide acétique. On ajoute goutte à goutte, toujours à la même température, 75 ml. d'acide chlorhydrique concentré. Après 2 h, des cristaux bleus précipitent ; ils sont filtrés et lavés avec de l'éthanol glacé. Finalement, on récupère 50 g. de solide fondant à 85°C . (Litt. (51) ; F = $90-92^{\circ}\text{C}$.)

C - REGENERATION DE LA $\Delta 9(10)$ OCTALINE 16.

On verse une solution de 50 g. de nitroso-chlorure dans 300 ml. d'éther éthylique anhydre sur 50 g. de zinc en poudre. Au mélange, on ajoute avec agitation 10 ml d'acide chlorhydrique concentré en 10 mn. On poursuit l'opération 24 h. Le zinc est éliminé par filtration. Les filtrats sont lavés par une solution de bicarbonate de sodium puis séchés. On chasse le solvant et distille. Rendement : 60 %.

$\text{Eb}_{20} = 81-82^{\circ}\text{C}$.

Epoxy-9(10)octaline 20.

A 550 cm^3 d'une solution chloroformique 0,4 M d'acide perbenzoïque (solution contenant 55 g. de $\phi\text{-CO}_3\text{H}$ par litre) on ajoute lentement 27 g. d'octaline (0,20 mole). On abandonne le mélange 3 jours au frigidaire et 1 jour à la température ambiante. La solution chloroformique est alors neutralisée par une solution de soude à 10 %. A la fin du lavage les eaux ne doivent plus se colorer et le chloroforme doit être limpide. On chasse le solvant et distille l'époxyde. Rendement : 95 %.

$\text{Eb}_{20} = 92-93^{\circ}\text{C}$.

Le chromatogramme de l'époxyde sur couche mince présente deux taches ayant pour indice de rétention frontale 0,75 et 0,60. La plus haute, très intense, correspond à l'époxy-9(10) octaline ; la seconde, beaucoup plus petite, est donnée vraisemblablement par l'isomère -1(9).

Nous avons purifié 1 g. de ce mélange d'époxydes par chromatographie sur une colonne remplie avec 110 g. d'alumine. Par élution avec l'éther de pétrole on récupère successivement : des traces d'hydrocarbure non consommé, 850 mg. d'époxy-9(10) octaline et 50 mg. de l'autre isomère.

Pour l'époxy-9(10)octaline : $n_D^{20} = 1,4905$.

Spectre I.R. (CCl_4). Bandes caractéristiques à 1194, 962, 866, 852 et 834 cm^{-1} . Identique à celui donné par PHILIPPE (66).

Décalol-9 trans 14

A une suspension de 3 g. d'hydrure d'aluminium et de lithium dans 75 ml de T.H.F. anhydre, on ajoute goutte à goutte 7,6 g. d'époxyde 20 (0,050 mole) dissous dans 25 ml du même solvant. On agite 24 h. à reflux du T.H.F. Le mélange est décomposé par addition d'une solution aqueuse à 20 % de sel de Seignette. On extrait à l'éther de pétrole, sèche et évapore le solvant.

Le produit brut obtenu est chromatographié sur 280 g. d'alumine. Par élution avec l'éther de pétrole, on récupère 1,5 g. d'époxyde ; avec l'éther de pétrole à 20 % d'éther éthylique on isole 5,4 g. de décalol-9 trans pur. Rendement : 70 %.

F = $50-51^{\circ}\text{C}$ (pentane). Litt. (15) ; F = 54°C .

Chromatogrammes. En couche mince, une tache blanche Rf 0,72.
En phase vapeur, un pic à 100 mm.

Analyse : $C_{10}H_{18}O$ Calc. C % 77,86 H % 11,76
Tr. C % 77,72 H % 11,45

Spectre I.R. (CCl_4). Bande O-H libre : 3620 cm^{-1} .
Bandes caractéristiques : 1160, 950 et 907 cm^{-1} .

Chromate. F = $84-85^\circ$ (pentane). Cristallise en longues aiguilles orangées.
Litt. (53) : F = $88-89^\circ\text{C}$.

Décalol-9 cis 15.

7,6 g. d'époxyde 20 (0,050 mole) sont hydrogénés dans 50 cm^3 d'éthanol avec 1 g. de nickel Raney W7. On opère à la température ambiante, sous 50 Kgp/cm^2 . Après 38 h, on filtre le nickel et chasse le solvant sous vide. Les produits sont chromatographiés comme précédemment sur colonne d'alumine ; on recueille 0,40 g. d'époxyde et 6,8 g. de décalol-9 cis pur. Rendement : 90 %.

F = $62-63^\circ\text{C}$ (pentane). Litt. (16) : F = 65°C .

Chromatogrammes. En couche mince, une tache blanche Rf 0,30.
En phase vapeur, un pic à 143 mm.

Analyse : $C_{10}H_{18}O$. Calc. C % 77,86 H % 11,76
Tr. C % 77,45 H % 11,63.

Spectres I.R. (CCl_4) Bande O-H libre : 3610 cm^{-1} .
Bandes caractéristiques : 1150, 1020, 980, 940 et 925 cm^{-1} .

Décalols-1 22.

Ces alcools ont été préparés selon la technique de BIRCH et ROBINSON (52) par hydrogénation catalytique de l' α -naphтол.

Chromatogrammes. En couche mince, deux taches de Rf 0,35 et 0,60.

En phase vapeur, deux pics à 160 et 182 mm d'aires relatives 56 et 44 %.

Spectre I.R. (CCl_4). Bande O-H libre : 3625 cm^{-1} .
Bandes caractéristiques : 1139, 1050 1036, 1020 et 942 cm^{-1} .

Cyclopentyl-2 cyclopentanols 23.

A - CYCLOPENTYLIDENE-2 CYCLOPENTANONE.

Un mélange de 30 g. de cyclopentanone et 300 ml d'une solution alcoolique de soude à 10 % est agité à température ambiante pendant 48 h. Le mélange est ensuite extrait à l'éther de pétrole ; ces éthers sont lavés à l'eau, séchés et chassés. La distillation du résidu donne finalement 16 g. de cétone éthylénique ; rendement : 50 %.

$Eb_{20} = 131^\circ\text{C}$. Litt (54) $Eb_{21} = 128-130^\circ\text{C}$.

B - CYCLOPENTYL-2 CYCLOPENTANOLS 23.

7,5 g. de la cétone précédente sont hydrogénés dans 50 cm^3 d'éthanol avec 1 g. de nickel Raney. On opère à 80°C sous 120 Kgp/cm^2 . Au bout de 24 h. d'agitation la quantité théorique d'hydrogène est absorbée ; on filtre le catalyseur, chasse le solvant et distille l'alcool. On obtient 6,4 g. de produit : Rendement : 85 %.

$E_{b_{20}} = 127-128^{\circ}\text{C}$

$F = 38^{\circ}\text{C}$ (pentane). Cristallise en longues aiguilles blanches.

Chromatogrammes. En couche mince, deux taches jaunes. En phase vapeur, deux pics à 150 et 174 mm d'aires relatives 88 et 12 %.

Spiro[4,5]hécène-6 10.

Cette oléfine a été préparée par CHRISTOL et VANEL au laboratoire (17).

Chromatogramme en phase vapeur : un pic à 100 mm.

Spectre I.R. Bande = C-H : 3017 cm^{-1} .

Bande caractéristique : 1176 cm^{-1} .

$(n_D^{20} = 1,4890.)$

Cyclopentylcyclopentane 19.

A - DICYCLOPENTENYLE-1,1'.

Nous l'avons préparé, selon la technique de GREIDINGER et GINSBURG (53) par déshydratation du dihydroxy-1-1' dicyclopentyle-1-1' au moyen de l'oxychlorure de phosphore en présence de pyridine. A partir de 40 g. de pinacol on obtient 22 g. de diène ; rendement : 70 %.

$E_{b_{20}} = 98^{\circ}\text{C}$. Litt. (53) : $E_{b_{14}} = 93-95^{\circ}\text{C}$.

Homogène en chromatographie en phase vapeur.

B - CYCLOPENTYLCYCLOPENTANE.

6,8 g. du diène précédent sont hydrogénés dans 50 cm³ de méthanol avec 1 g. de nickel Raney. On opère à la température ambiante, sous 50 Kgp/cm². Après absorption de la quantité théorique d'hydrogène, on filtre le catalyseur et évapore le solvant. Le produit est distillé sous vide ; $E_{b_{20}} = 70^{\circ}\text{C}$.

Chromatogramme en phase vapeur : un seul pic à 82 mm.

$(n_D^{20} = 1,4660.$ Litt. (54) : $n_D^{20} = 1,4650).$

Spectre I.R. : 2950, 2865, 1471, 1449, 1330, 1299, 930 et 893 cm⁻¹.

Cyclopentylidènegcyclopentane 12 et cyclopentyl-1- cyclopentène 13.

A - DESHYDRATATION DU CYCLOPENTYL-1 CYCLOPENTANOL 11.

A une solution de 1,5 g. d'alcool 11 (0,010 mole) dans 10 ml de pyridine anhydre et 30 ml d'éther de pétrole, on ajoute, goutte à goutte, 3 g. d'oxychlorure de phosphore (soit 0,020 mole). On agite 15 h. à 20°C. On reprend, en refroidissant, par 20 cm³ d'eau glacée et agite jusqu'à dissolution complète des complexes solides. On extrait à l'éther de pétrole et chasse le solvant.

Les produits de la réaction sont chromatographiés sur une colonne remplie avec 15 g. d'alumine. Par élution avec l'éther de pétrole on obtient 1,2 g. d'oléfines ; rendement : 90 %. Leur chromatogramme en phase vapeur présente deux pics ayant pour distances de rétention 110 et 151 mm et dont les aires relatives sont respectivement de 45 et 55 %.

B - HYDROGENATION DU MELANGE D'OLEFINES.

1,4 g. d'hydrocarbures sont hydrogénés dans 25 ml de méthanol avec 0,3 g. de Ni Raney. On opère sous 50 Kgp/cm² à la température ambiante. Après absorption de la quantité théorique d'hydrogène on filtre le nickel et évapore le méthanol. Le résidu est purifié par chromatographie sur 5 g. d'alumine ; on recueille 1 g. de carbure. Le chromatogramme en phase vapeur de ce produit présente un seul pic à 83 mm qui représente le cyclopentylcyclopentane.

C - SEPARATION DES OLEFINES.

2,8 g. d'hydrocarbures obtenus par déshydratation de l'alcool 11 sont chromatographiés sur une colonne de 1,9 cm de diamètre contenant 110 g. de silice nitrate d'argent. Par élution à l'éther de pétrole on récupère 1,30 g. d'oléfine correspondant au pic à 152 mm ; avec le même solvant contenant 2 % d'éther éthylique, on élue 1,20 g. d'oléfine isomère passant à 113 mm. Nous avons déterminé quelques caractéristiques physiques de ces deux produits.

Cyclopentylidèncyclopentane (d - 152 mm).

$n_D^{20} = 1,4945$. Litt. $n_D^{20} = 1,4934$. (55).

Spectre I.R. Bandes caractéristiques 1311, 1297, 1227, 1208, 1025, 943 et 905 cm⁻¹.

Cyclopentyl-1 cyclopentène (d - 113 mm).

$n_D^{20} = 1,4825$.

Spectre I.R. Bandes caractéristiques 3049, 1319, 1295, 1034 et 940 cm⁻¹.

$\Delta 9(10$ et $\Delta 1(9)$ octalines.

A - DESHYDRATATION DU DECALOL-9 CIS.

Un mélange de 5,1 g. d'alcool 14 (33 mmoles) et 6,6 g. de sulfate acide de potassium est chauffé à 140°C (reflux) pendant 5 mn. Après refroidissement on dissout le solide dans 50 cm³ d'eau et extrait à l'éther de pétrole. On évapore le solvant sous vide et chromatographie le résidu sur une colonne remplie avec 50 g. d'alumine. Par élution à l'éther de pétrole on recueille 4,2 g. d'hydrocarbures. Rendement : 85 %.

Le chromatogramme en phase vapeur de ces produits révèle deux pics à 128 et 142 mm d'aires relatives 55 et 45 %.

B - SEPARATION DES OCTALINES.

4,2 g. d'hydrocarbures sont introduits dans une colonne de 2,5 cm. de diamètre remplie avec 220 g. de silice-nitrate d'argent. Les deux octalines sont éluées respectivement avec l'éther de pétrole et l'éther de pétrole à 2 % d'éther éthylique ; on obtient 2,1 g. de $\Delta 9(10)$ octaline 12 et 1,8 g. de $\Delta 1(9)$ octaline 13.

$\Delta 9(10)$ octaline 12.

Chromatogramme en phase vapeur : un pic à 142 mm.

Spectre I.R. Bandes caractéristiques 1319, 1276, 1160, 1096, 984, 904, 849, 829 et 816 cm⁻¹.

Rigoureusement superposable à celui publié par COPE (56).

$n_D^{20} = 1,5010$. Litt. (57) : $n_D^{25} = 1,4971$.

$\Delta 1(9)$ octaline 13.

Chromatogramme en phase vapeur : un pic à 128 mm.

Spectre I.R. Bandes caractéristiques : 3050, 1305, 986, 922, 867, 843, 810 et 800 cm^{-1} .

$n_D^{20} = 1,4955$. Litt. (56) : $n_D^{25} = 1,4930$.

Etalonnage des chromatogrammes en phase vapeur d'oléfines et d'alcools.

A - LES HYDROCARBURES ETHYLENIQUES.

Nous avons réalisé un mélange d'hydrocarbures avec 48 mg. de spiro[4,5] décène-6, 70 mg. de cyclopentyl-1 cyclopentène, 52 mg. de cyclopentylidènegcyclopentane, 80 mg. de $\Delta 1(9)$ octaline et 150 mg. de $\Delta 9(10)$ octaline ; les proportions des constituants sont respectivement égales à 12, 17.5, 13, 20 et 37,5 %. L'analyse chromatographique en phase vapeur donne les aires relatives des pics correspondant à chaque produit : 15, 18, 11, 19 et 37 %. Les différences observées ne dépassant pas les limites d'incertitude (5 % environ), nous assimilons les aires relatives aux proportions réelles des constituants dans le mélange.

B - LES ALCOOLS.

Comme ci-dessus nous avons préparé une fraction alcool contenant 36 mg. de décalol-9 trans, 51 mg. de décalol-9 cis, 32 mg. de cyclopentyl-1 cyclopentanol et 10 mg. de spiro [4,5] décanol-6 ; les proportions des constituants sont respectivement égales à 28, 39.5, 25 et 7.5 %. Par chromatographie en phase vapeur on trouve 29.5, 41, 23.5 et 6 % soit des valeurs très voisines des précédentes. Là encore nous assimilons les aires % aux masses %.

Techniques générales de déshydratation des alcools.

A - DESHYDRATATION PAR L'ACIDE SULFURIQUE 4 N.

Un mélange de 0,010 mole d'alcool et 10 ml de SO_4H_2 4 N est agité 10 mn à 80°C. Après refroidissement on dilue par 30 cm^3 d'eau et extrait à l'éther de pétrole. On évapore le solvant et chromatographie le résidu sur une colonne remplie avec 15 g. d'alumine ; les oléfines sont éluées à l'éther de pétrole et l'alcool non consommé à l'éther éthylique.

B - DESHYDRATATION PAR L'ACIDE POLYPHOSPHORIQUE (P.P.A.)

Même technique que ci-dessus en opérant avec 10 ml de P.P.A.

C - DESHYDRATATION PAR LE CHLORURE DE ZINC.

On porte 5 mn. à 130°C un mélange de 0,010 mole d'alcool et 2,1 g. de chlorure de zinc fondu. Après refroidissement on dissout le résidu dans 30 ml d'eau et extrait à l'éther de pétrole. On évapore le solvant et chromatographie les produits de déshydratation sur alumine.

D - DESHYDRATATION PAR L'ACIDE PARA-TOLUENE SULFONIQUE.

Nous avons opéré comme ci-dessus, avec 2,5 g. d'acide p. toluène sulfonique.

E - DESHYDRATATION PAR LE SULFATE ACIDE DE POTASSIUM.

Voir la déshydratation du décalol-9 cis (page 78).

F - DESHYDRATATION PAR L'ACIDE BORIQUE.

On porte 10 mn à 140°C le mélange de 0,010 mole d'alcool avec 1,8 g. d'acide borique. Le solide est ensuite dissout dans 30 ml de soude M. On extrait, évapore et chromatographie comme précédemment.

C - DESHYDRATATION PAR LE SYSTEME POCl_3 /PYRIDINE.

Voir la déshydratation de l'alcool 11.

H - DESHYDRATATION PAR LE TRIFLUORURE DE BORE.

A une solution de 0,010 mole d'alcool dans 10 cm³ d'acide acétique anhydre, on ajoute 4 cm³ de trifluorure de bore en solution dans l'éther. Le mélange est agité pendant 2 h. à la température ambiante. On dilue le milieu réactionnel par addition de 50 cm³ d'eau et extrait les produits à l'éther de pétrole. Ces éthers sont lavés avec une solution aqueuse de soude, séchés et évaporés. Le résidu est chromatographié sur alumine.

Déshydratation des alcools de désamination.

Les spiro[4,5]décanol-6 9, cyclopentyl-1 cyclopentanol 11, décalol-9 trans 14 et décalol-9 cis 15 ont été déshydratés selon les différentes méthodes que nous venons de décrire. Après chromatographie des produits bruts, on obtient les hydrocarbures attendus accompagnés souvent d'alcool qui n'a pas réagi. Les oléfines ont été analysées par chromatographie en phase vapeur et nous avons rapportés les résultats obtenus dans le premier chapitre (tableaux I et II). Le tableau suivant donne le rendement obtenu dans chaque déshydratation.

DESHYDRATANTS	ALCOOL <u>9</u>	ALCOOL <u>11</u>	ALCOOL <u>14</u>	ALCOOL <u>15</u>
SO_4H_2 4N	80	90	80	100
P. P. A.	90			
A. p. T. S.	95			
Cl_2 Zn	95	95	95	95
SO_4 HK	70	80	50 %	85 %
BO_3 H_3	30			
POCl_3 /pyridine	60	90 %	10 %	90 %
BF_3 /AcOH	90			

Etude quantitative de la désamination de la spiro[4,5]décanamine-6 1

A - EN MILIEU PERCHLORIQUE AQUEUX.

On prépare une solution avec 5,1 g. (33 mmoles) d'amine 1, 37 cm³ d'acide perchlorique M et 120 cm³ d'eau ; son pH est voisin de 2,0, la concentration en

perchlorate d'amine étant de 0,20 mole/l. On recouvre la phase aqueuse avec 50 cm³ d'éther de pétrole. A ce mélange, on ajoute, goutte à goutte, en 10 mn, une solution de 4,6 g. de nitrite de sodium (66 mmoles) dans 10 cm³ d'eau. Après 24 h. d'agitation à la température ambiante les produits de la réaction sont extraits à l'éther de pétrole. Ces éthers sont lavés, d'abord avec une solution M d'acide chlorhydrique, puis avec une solution M de soude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus colorées. Finalement, le solvant est évaporé sous vide. On obtient 3,8 g. de produits ; rendement : 78 %.

Pour récupérer l'amine qui n'a pas réagi, on alcalinise les eaux acides d'extraction ; on les extrait ensuite cinq fois à l'éther de pétrole. Après évaporation du solvant on recueille 0,9 g. d'amine 1.

Le mélange de produits de désamination est directement fractionné par chromatographie en phase liquide. Les 3,8 g. ici obtenus sont introduits dans une colonne de 1,6 cm. de diamètre remplie avec 110 g. d'alumine. On l'élue d'abord à l'éther de pétrole pour récupérer les hydrocarbures, puis avec ce même solvant contenant 10 % d'éther éthylique à fin d'éliminer les sous-produits. Les alcools sont recueillis avec un mélange 50/50 des deux solvants. Les produits de polycondensation n'ont pas été élués. On obtient ainsi : 1,29 g. d'hydrocarbures, 0,19 g. de sous-produits, 1,94 g. d'alcool et 0,38 g. de produits condensés (par différence).

Les compositions des mélanges d'oléfines et d'alcools sont déterminés par l'analyse chromatographique en phase vapeur. Les conditions d'utilisation du chromatographe sont identiques à celles déjà précisées. Pour chaque chromatogramme nous préciserons l'identité et l'aire relative (entre parenthèses) de chaque pic.

Oléfines : 10 (7,3), 13 (13,0), 17 (21,5), 16 (49,9), 12 (8,3).

Alcools : 14 (23,7), 11 (65,1), 15 (10,2), 9 (1,0).

B - EN MILIEU PHOSPHORIQUE.

L'opération est conduite comme la précédente avec une solution mère d'acide phosphorique M. A partir de 5,1 g. d'amine 1 on recueille 3,7 g. de produits bruts ; rendement : 76 %. Amine récupérée : 1,0 g.

Par chromatographie sur 110 g. d'alumine, les produits bruts donnent : 1,40 g. d'hydrocarbures, 0,40 g. de sous-produits et 1,87 g. d'alcools. 0,35 g. de polymères ont été retenus par la colonne.

Analyse chromatographique des mélanges d'oléfines et d'alcools.

Oléfines : 10 (7,8), 13 (14,5), 17 (19,4), 16 (49,7) 12 (8,6).

Alcools : 14 (25,6), 11 (63,5), 15 (9,9), 9 (1,0).

C - EN MILIEU ACIDE TRIFLUOROACETIQUE AQUEUX.

Même technique que les précédentes ; on utilise ici une solution aqueuse molaire d'acide trifluoroacétique. Après 24 h. d'agitation, 5,1 g. d'amine donnent 2,2 g. de brut ; rendement : 43 %. Puis on récupère 2,6 g. d'amine.

La chromatographie des produits brut sur alumine donne 0,78 g. d'hydrocarbures, 0,07 g. de sous-produits et 1,08 g. d'alcools. Il reste 0,27 g. de polymère.

Les oléfines et les alcools sont analysés par chromatographie en phase vapeur.

Oléfines : 10 (9,3), 13 (11,2), 17 (21,2), 16 (50,2) 12 (8,1).

Alcools : 14 (22,5), 11 (65,2), 15 (10,6), 9 (1,7).

D - EN MILIEU ACIDE ACETIQUE AQUEUX.

On opère dans les mêmes conditions à partir de 5,1 g. d'amine qu'on dissout dans une solution de 4 g. d'acide acétique dans 155 cm³ d'eau. Le pH est alors voisin de 2,7. Après 24 h. on recueille 3,4 g. de brut et récupère 1,3 g. d'amine.

Les produits sont fractionnés par chromatographie sur 110 g. d'alumine ; on obtient 1,28 g. de carbures, 0,13 g. d'acétates, 0,13 g. de sous-produits et 1,51 g. d'alcools.

Les acétates formés au cours de la désamination sont élués, comme les sous-produits, avec un éther de pétrole à 10 % d'éther éthylique ; nous nous sommes assurés de l'homogénéité de ces fractions par chromatographie en couche mince.

Les acétates seront analysés sous forme d'alcools après réduction par l'hydruure d'aluminium et de lithium. A une suspension de 40 mg. de AlH_4Li dans 10 cm³ d'éther éthylique anhydre, on ajoute 0,13 g. d'acétates dilués dans 5 cm³ du même solvant. On porte 15 h. à reflux. L'excès d'hydruure et le complexe formé sont hydrolysés par addition de 5 cm³ d'une solution aqueuse à 20 % de sel de Seignette. On décante la phase étherée, sèche et évapore le solvant. On obtient 0,09 g. d'alcools.

Analyses chromatographiques en phase vapeur des hydrocarbures et des alcools.

Oléfines : 10 (11,1), 13 (10,8), 17 (19,9), 16 (50,4), 12 (7,8).

Alcools provenant des acétates : 14 (6,2), 11 (22,5), 15 (13,0), 9 (58,3).

Alcools : 14 (14,4), 11 (71,2), 15 (11,9), 9 (2,5).

E - EN MILIEU ACIDE ACETIQUE ANHYDRE.

A une solution de 5,1 g. d'amine 1 dans 165 cm³ d'acide acétique anhydre, on introduit par petites fractions, en 4 h., 4,6 g. de nitrite de sodium. On agite 24 h. à la température ambiante ; de l'acétate de sodium s'est déposé au fond du ballon. On décante le liquide qui est alors dilué dans 200 cm³ d'éther de pétrole. On y ajoute lentement, en refroidissant, une solution de 100 g. de soude dans 300 cm³ d'eau. En fin d'opération, le pH de la phase aqueuse est voisin de 4,5 ; seuls les produits de désamination sont passés dans la phase organique. On décante cette couche et termine l'extraction des eaux à l'éther de pétrole.

Les éthers sont lavés, d'abord avec une solution molaire d'acide chlorhydrique, puis avec une solution molaire de soude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus colorées. On chasse le solvant sous vide et obtient 3,6 g. de produits ; rendement : 75 %. Après alcalinisation des eaux, on récupère 1,0 g. d'amine.

Les produits bruts sont chromatographiés sur alumine. On élue successivement 1,06 g. d'oléfines, 0,65 g. d'acétates, 0,27 g. de sous-produits, et 0,52 g. d'alcool ; les polymères - soit 1,10 g. - restent fixés sur l'adsorbant.

Les acétates sont réduits comme précédemment en alcools. A une suspension de 130 mg. d'hydruure d'aluminium et de lithium dans 30 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 650 mg. d'acétates dilués dans 10 cm³ du même solvant. Après un reflux de 15 h., on hydrolyse par 10 cm³ de solution à 20 % de sel de Seignette. On décante la phase organique, sèche et chasse le solvant ; on isole 500 mg. d'alcools.

Les oléfines et les alcools sont analysés par chromatographie.

Oléfines : 10 (12,2), 13 (20,6), 17 (24,4), 16 (40,3) 12 (2,5).

Alcools issus des acétates : 14 (14,5), 11 (30,2), 15 (43,8), 9 (11,5).

Alcools : 14 (1,3), 11 (15,1), 15 (9,1), 9 (14,5).

F - EN MILIEU PHOSPHORIQUE TRES ACIDE.

La réaction est conduite selon la technique B ; seules, les proportions relatives des constituants sont modifiées. On prépare une solution de 1,5 g. d'amine 1 (0,010 mole) dans 25 cm³ d'acide phosphorique M et 25 cm³ d'eau ; son pH est voisin de 1,0, la concentration en phosphate d'amine restant fixée à 0,2 mole/l. La phase aqueuse est recouverte de 20 cm³ d'éther de pétrole et on ajoute, en 5 mn, une solution de 1,4 g. de nitrite de sodium (0,020 mole) dans 5 cm³ d'eau.

Après 24 h. d'agitation à la température ambiante on obtient 1,15 g. de produits ; rendement : 80 %. 0,2 g. d'amine ont été récupéré.

La chromatographie des produits sur 60 g. d'alumine donne 0,27 g. d'hydrocarbures, 0,11 g. de sous-produits et 0,30 g. d'alcools. Ces fractions ont été analysées par chromatographie en phase vapeur.

Oléfines : 10 (21,8), 13 (1,3), 17 (24,8), 16 (51,8) 12 (0,3).

Alcools : 14 (21,6), 11 (67,7), 15 (10,6), 9 (0,1).

G - EN MILIEU ACIDE PHOSPHORIQUE AQUEUX PEU ACIDE.

Dans cette expérience on prépare une solution de 5,1 g. d'amine 1 dans 33 cm³ d'acide phosphorique M et 120 cm³ d'eau ; le pH est voisin de 3,0 et la concentration du phosphate d'amine égale à 0,2 mole/l. On recouvre par 50 cm³ d'éther de pétrole et ajoute 4,6 g. de nitrite de sodium dissous dans 10 cm³ d'eau. Après 24 h. de réaction, 3,5 g. de produits sont formés : rendement : 60 %. On récupère 1,0 g. d'amine.

La séparation chromatographique des produits fournit 1,52 g. d'hydrocarbures, 0,07 g. de sous-produits et 1,76 g. d'alcools. Nous avons analysé ces fractions par chromatographie en phase vapeur.

Oléfines : 10 (8,3), 13 (16,7), 17 (17,1), 16 (44,2), 12 (13,7).

Alcools : 14 (24,2), 11 (60,7), 15 (11,0), 9 (4,1).

H - EN MILIEU ACETIQUE AQUEUX TRES ACIDE.

Nous sommes partis ici d'un mélange de 5,1 g. d'amine, 150 cm³ d'eau et 12 g. d'acide acétique auquel nous avons ajouté 4,6 g. de nitrite de sodium dans 15 cm³ d'eau. Le rendement est de 90 % après 24 h., 0,3 g. d'amine étant récupéré en fin de réaction.

Les produits sont fractionnés comme précédemment et donnent 1,43 g. d'hydrocarbures, 0,37 g. d'acétates, 0,22 g. de sous-produits et 1,66 g. d'alcools.

La réduction des acétates par l'hydruure d'aluminium lithium conduit à 0,27 g. d'alcools.

Analyses chromatographiques en phase vapeur.

Oléfines : 10 (13,1), 13 (2,0), 17 (24,2), 16 (60,0), 12 (0,7).

Alcools issus des acétates : 14 (5,5), 11 (29), 15 (13,5) 9 (58).

Alcools : 14 (10,3), 11 (75,6), 15 (12,6), 9 (1,5).

I - EN MILIEUX ACETIQUE AQUEUX PEU ACIDE.

Au lieu des 12 g. précédents, on n'introduit ici que 2,5 g. d'acétique acide. Le rendement tombe à 50 % pour le même temps de réaction ; 2,0 g. d'amine ont été retirées du milieu aqueux.

La chromatographie du brut permet de séparer 1,00 g. d'hydrocarbures, 0,03 g. d'acétates, 0,08 g. de sous-produits et 1,20 g. d'alcools.

En raison de leur faible quantité, les acétates n'ont pas été étudiés.

Analyses chromatographiques des hydrocarbures et des alcools.

Oléfines : 10 (7,0), 13 (18,0), 17 (15,5), 16 (46,0) 12 (13,5).

Alcools : 14 (24,3), 11 (62,2), 15 (10,4), 9 (3,1).

J - EN MILIEU ACIDE ACETIQUE ANHYDRE ETHERE.

On réalise une solution de 4,7 g. d'amine (0,030 moles) dans 4 g. d'acide acétique et 120 cm³ d'éther de pétrole anhydre. En agitant, on ajoute 4,2 g. de nitrite de sodium par petites fractions. Après 48 h. d'agitation à la température ambiante, la solution étherée est lavée à l'acide chlorhydrique puis à la soude ; on recueille 3,8 g. de produits. Rendement : 90 %. Des eaux acides de lavage on ne retire que 0,3 g. d'amine.

Le fractionnement du brut sur alumine donne 2,39 g. d'hydrocarbures, 0,27 g. d'acétates, 0,13 g. de sous-produits et 0,44 g. d'alcools.

Par réduction à l'hydrure d'aluminium et de lithium, les acétates donnent 200 mg. d'alcools.

Analyses chromatographiques des hydrocarbures et alcools.

Oléfines : 10 (3,8), 13 (39,3), 17 (15,9), 16 (23,4) 12 (17,6).

Alcools issus des acétates : 14 (4,0), 11 (35,4), 15 (10,0), 9 (50,6).

Alcools : 14 (2,5), 11 (57,1), 15 (15,6), 9 (24,8).

K - EN MILIEU PHOSPHORIQUE DILUE.

Dans cet essai nous avons dilué 3,1 g. d'amine 1 (20 moles) dans 160 cm³ d'eau et 24 cm³ d'acide phosphorique molaire ; le pH de cette solution est voisin de 2, la concentration en phosphate d'amine ayant pour valeur 0,10 mole/l. On recouvre d'éther de pétrole et ajoute 2,5 g. de nitrite de sodium dissous dans 15 cm³ d'eau. Après 48 h. d'agitation nous avons recueilli 1,75 g. de produits ; rendement : 60 %.

Les produits sont chromatographiés sur 80 g. d'alumine ; on obtient 0,69 g. d'hydrocarbures, 0,03 g. de sous-produits et 0,92 g. d'alcools. Ces fractions ont été ensuite analysées.

Oléfines : 10 (8,7), 13 (15,9), 17 (17,8), 16 (45,8), 12 (11,8).

Alcools : 14 (25,4), 11 (63,5), 15 (9,3), 9 (1,8).

L - EN MILIEU PHOSPHORIQUE A CHAUD.

On prépare une solution de 7,6 g. d'amine 1 (0,050 mole) dans 55 cm³ d'acide phosphorique M et 180 cm³ d'eau. On recouvre par 50 cm³ de toluène et porte le mélange à reflux (t = 95°C). On ajoute, en 1/2 h, 7,0 g. de nitrite de sodium dissous dans 20 cm³ d'eau. Après 12 h. d'agitation 6,0 g. de produits ont été formés ; rendement : 85 %.

Les produits sont chromatographiés sur 180 g. d'alumine. On sépare ainsi 2,02 g. d'hydrocarbures, 0,40 g. de sous-produits et 2,62 g. d'alcools qui ont

été analysés.

Oléfines : 10 (6,2), 13 (17,3), 17 (16,2), 16 (45,0), 12 (15,3).

Alcools : 14 (22,8), 11 (60,7), 15 (14,3), 9 (2,4).

M - EN MILIEU ACETIQUE ANHYDRE A CHAUD.

A une solution de 3,1 g. d'amine dans 105 cm³ d'AcOH portée à reflux ($t = 110^{\circ}\text{C}$), on ajoute 2,8 g. de nitrite de sodium par petites fractions. Après 12 h. de réaction on recueille 2,60 g. de produits ; rendement : 90 %. On récupère seulement 0,1 g. d'amine.

La chromatographie des produits sur 180 g. d'alumine donne 1,31 g. d'hydrocarbures, 0,63 g. d'acétates, 0,20 g. de sous-produits et 0,03 g. d'alcools. La réduction des acétates au moyen de l'hydrure d'aluminium et de lithium fournit 0,47 g. d'alcools. Les fractions hydrocarbure et alcools ont été ensuite analysées par chromatographie en phase vapeur.

Oléfines : 10 (8,0), 13 (32,6), 17 (21,4), 16 (29,2), 12 (8,8).

Alcools provenant des acétates : : 14 (10,1), 11 (6,8), 15 (22,3), 9 (60,8).

Alcools : 14 (8), 11 (34), 15 (28), 9 (30).

Oxydation sulfochromique des alcools tertiaires de désamination.

A - LE CYCLOPENTYL-1 CYCLOPENTANOL 11.

A un mélange de 3,0 g. d'alcool, 4 g. de bichromate de potassium (2 équivalents) et 14 cm³ d'eau, on ajoute 4 g. d'acide sulfurique concentré (4/3 équivalent). On agite 1 h. à 80°C ; la phase aqueuse devient verte. Après refroidissement on extrait à l'éther de pétrole, lave ces éthers avec une solution de soude N et chasse le solvant. On obtient 2,3 g. de produits.

Ces produits ont été analysés par chromatographie sur une colonne contenant 180 g. d'alumine. On élue successivement avec des éthers de pétrole à 0, 5, 10, 15 et 20 % d'éther éthylique. On recueille dans l'ordre 0,57 g. d'hydrocarbures, 0,39 g. de cétone C₁, 0,10 g. de cétone C₂ et 0,54 g. d'alcool 11 non consommé. 0,70 g. de produits n'ont pas été élués ; ils correspondent vraisemblablement à des acides issus d'une oxydation ultérieure des cétones. L'homogénéité de chaque fraction a été vérifiée par chromatographie sur plaque.

Les hydrocarbures correspondent à la déshydratation de l'alcool 11 par l'acide sulfurique. Leur chromatogramme en phase vapeur révèle deux pics à 113 et 150 mm dont les aires sont dans le rapport 65/35.

La cétone C₁ donne un spectre I.R. superposable à celui de la spiro[4,5]décانون-6 5.

La cétone C₂ donne une oxime $F = 141^{\circ}\text{C}$ (EtOH) ; on n'observe aucun abaissement du point de fusion par mélange avec l'oxime de la bicyclo[5,3,0]décène-1 (7) one 2 40. Son chromatogramme sur couche mince d'alumine présente une tache rouge de même R_f que celle de la cétone 40.

L'alcool 11 a été identifié par comparaison des chromatogrammes en phase vapeur et en couche mince : même pic et même tache bleue.

B - LE DECALOL-9 TRANS 14.

Dans les mêmes conditions, 3,0 g. d'alcool 14 donnent 2,8 g. de produits rouges (présence d'ester chromique qui est hydrolysé par lavage à la soude). On chromatographie sur 180 g. d'alumine et recueille 0,28 g. d'hydrocarbures, 1,05 g. d'alcool 14 non consommé et 0,37 g. de cétone C₂. 1,1 g. de produits ne sont pas élués.

Les hydrocarbures sont issus de la déshydratation de l'alcool 14 par l'acide sulfurique ; ils se composent de $\Delta^9(10)$ et $\Delta^1(9)$ octalines dans le rapport 85/15. L'alcool 14 et la cétone C_2 ont été identifiés comme précédemment.

C - LE DECALOL-9 CIS 15.

A partir de 3,0 g. d'alcool 15 on recueille 2,3 g. de produits orangés. Par chromatographie sur colonne d'alumine, on sépare successivement 0,49 g. d'hydrocarbures, 0,20 g. de cétone C_1 , 0,15 g. de cétone C_2 et 1,15 g. d'alcool 15 non consommé. 0,3 g. de produits ont été adsorbés irréversiblement par le support.

Les oléfines provenant de la déshydratation de l'alcool 15 sont constituées par un mélange de $\Delta^9(10)$ et de $\Delta^1(9)$ octalines dans le rapport 65/35. Les autres fractions ont été identifiées par chromatographie sur plaque, spectrographie I.R. et formation de dérivés caractéristiques.

DEUXIÈME PARTIE

I - ÉTUDE DE LA SPIRO [4,4] NONANAMINE-1

Spiro[4,4]nonanamine-1 2.

A - SPIRO[4,4]NONANONE-1 6.

Nous l'avons préparée selon la méthode de ZELINSKI et EVAGINA (5). Elle consiste à ouvrir la spiro[4,5]décanone-6 5 en acide tétraméthylène-2,2 adipique par oxydation nitrique ; ce diacide est ensuite cyclisé par chauffage en présence de baryte. A partir de 76 g. de spirodécanone, on obtient 50 g. de diacide qui fournissent 38 g. de spiro[4,4]nonanone-1 ; rendement : 38 %. $E_b_{20} = 89^\circ\text{C}$.

Le produit obtenu est homogène en chromatographie en couche mince et en chromatographie en phase vapeur.

Spectre I.R. (CCl_4). Bande C = O : 1730 cm^{-1} .

Bandes caractéristiques : 1402, 1313, 1150, 1135 et 988 cm^{-1} .

$n_D^{20} = 1,4780$. Litt. (5) : $n_D^{20} = 1,4770$.

B - OXIME DE LA SPIRO[4,4]NONANONE-1.

La technique est identique à celle utilisée page 69 ; 28 g. de cétone 6 donnent 29 g. d'oxime. Rendement : 95 %. On la purifie par recristallisation dans le pentane ; F = $46-47^\circ\text{C}$. Litt. (58) : F = $47-48,5^\circ$ (pentane).

C - SPIRO[4,4]NONANAMINE-1 2.

Nous l'avons obtenue comme CRAM et STEINBERG (58) par hydrogénation catalytique de l'oxime (Cf. page 69). 15,3 g. d'oxime fournissent 11,5 g. d'amine 2 purifiée par passage au chlorhydrate ; rendement : 80 %. $E_b_{20} = 89-90^\circ\text{C}$.

$n_D^{20} = 1,4860$. Litt. (58) : $n_D^{20} = 1,4850$.

Le liquide se carbonate très rapidement à l'air.

Désamination de la spiro[4,4]nonanamine-1.

A - REACTION AVEC L'ACIDE NITREUX (METHODE DE COT).

La technique utilisée a été décrite à propos de l'amine 1. A partir de 13,9 g. d'amine 2 on obtient 11,4 g. de brut ; rendement : 85 %. On récupère seulement 1,0 g. d'amine non consommée.

Les produits de désamination sont immédiatement chromatographiés sur une colonne contenant 420 g. d'alumine. On élue avec de l'éther de pétrole pur, puis avec des mélanges contenant 20 et 70 % d'éther éthylique ; on recueille ainsi

successivement 2,00 g. d'hydrocarbures, 0,85 g. de sous-produits et 4,05 g. d'alcools. L'adsorbant a retenu 4,5 g. de produits. Toutes ces opérations ont été suivies par chromatographie sur plaque.

B - ANALYSE DES HYDROCARBURES ET DES ALCOOLS PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR

a) Chromatographie des oléfines.

Conditions de travail :

Colonne : longueur 2,50 m ; diamètre intérieur 5 mm.

Phase stationnaire : Célite 200-590 mailles/cm² à 25 % de Carbowax 1500.

Température de la colonne : 110°C.

Température de la chambre de vaporisation : 180°C.

Gaz vecteur : hydrogène.

Débit gazeux : 35 cm³/mn.

Chromatogramme. (voir Figure 2).

Il présente trois pics H₁, H₂ et H₃ ayant respectivement pour distances de rétention réduites : 100, 148 et 170 mm. Leurs aires relatives ont pour valeur 3,9 et 88 %.

b) Chromatographie des alcools.

Conditions opératoires :

Colonne : longueur 2,50 m, diamètre utile 5 mm.

Phase stationnaire : Célite 200-590 mailles/cm² à 25 % de carbowax 1500.

Température de la colonne : 170°C.

Température de la chambre de vaporisation : 230°C.

Gaz vecteur : hydrogène.

Débit gazeux : 110 cm³/mn.

Chromatogramme. (voir Figure 2).

Il présente trois pics A₁, A₂ et A₃ sortant à 100, 136 et 147 mm. Aires relatives 3, 31 et 66 %.

C - SEPARATION DES PRODUITS NORMAUX PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE.

a) Les hydrocarbures.

2,0 g. d'oléfines sont chromatographiés sur une colonne de 2,2 cm. de diamètre rempli avec 150 g. de silice-nitrate d'argent. Avec l'éther de pétrole on élue le produit correspondant au pic H₃ ; avec le même solvant contenant 2 % d'éther éthylique on recueille successivement les hydrocarbures H₂ et H₁. La composition de chaque fraction a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse ; finalement on obtient : 1,65 g. d'hydrocarbure H₃, 0 15 g. d'hydrocarbure H₂ et 0,06 g. d'hydrocarbure H₁.

Nous avons pris les spectres I.R. des oléfines ainsi isolées.

b) Les alcools.

Le chromatogramme de ces produits sur couche mince d'alumine montre trois taches de R_f 0,50, 0,28 et 0,17. Ces valeurs sont favorables à une bonne séparation des constituants.

A cet effet nous avons introduits 4,05 g. d'alcools dans une colonne de 2,5 cm. de diamètre remplie avec 420 g. d'alumine. On élue successivement avec des mélanges d'éther de pétrole et d'éther éthylique dont les proportions varient graduellement : 80/20, 75/25, 70/30, etc... ; chaque fraction est analysée

par chromatographie sur plaque. On recueille finalement : 1,20 g. d'alcool A_2 , 0,10 g. d'alcool A_1 et 2,30 g. d'alcool A_3 . Nous avons pris les spectres I.R. de ces trois alcools.

Spiro[4,4]nonanol-1 29.

Nous l'avons préparé par hydrogénation catalytique de la cétone 6 ; Cf. technique page 73 . 13,8 g. de cétone donnent 13,0 g. d'alcool ; rendement : 90 %.

$$Eb_{20} = 106^{\circ}C.$$

2 0 g. de spiro[4,4]nonanol-1 ont été purifiés par chromatographie sur 110 g. d'alumine. Par élution avec un mélange éther de pétrole-éther 70/30 , on recueille des traces de cétone puis 1,8 g. d'alcool 29.

Chromatogrammes. En couche mince, une seule tache bleue Rf 0,28.

En phase vapeur un pic à 147 mm.

Spectre I.R. (CCl_4). Bande O-H libre : 3622 cm^{-1} .

Bandes caractéristiques : 1108, 1080, 1030 et 1008 cm^{-1} .

$$n_D^{20} = 1,4866. \quad \text{Litt. (58). } n_D^{25} = 1,4885.$$

Epoxy-1(6)bicyclo[4,3,0]nonane 31.

A - REDUCTION DE L'INDANE.

Nous avons transposé à cette série la technique de REGGEL, FRIEDEL et WENDER (Cf. page 74). A partir de 55 g. d'indane on obtient 52 g. de produit distillant entre 64 et $70^{\circ}C$ sous 20 mm de mercure. Par chromatographie en phase vapeur on constate que ce liquide est constitué par un mélange 65/35 de bicyclo[4,3,0]nonène-1(6) et d'indane.

Le rendement de la réduction a été de 60 %.

B - EPOXY-1(6)BICYCLO[4,3,0]NONANE.

Le mélange précédant est époxydé comme la $\Delta 9(10)$ octaline. On ajoute lentement 52 g. d'hydrocarbures à 780 cm^3 de solution chloroformique 0,4 M d'acide perbenzoïque. Après 4 jours de réaction, on lave, chasse le solvant et distille. On obtient 50 g. de produit distillant entre 70 et $76^{\circ}C$ sous 20 mm.

Nous avons chromatographié 10 g. du distillat dans une colonne de 2,8 cm. de diamètre remplie avec 520 g. d'alumine. Par élution à l'éther de pétrole on recueille successivement 2,6 g. d'hydrocarbures, indane et bicyclo[4,3,0]nonène-1(6), et 6,7 g. d'époxy-1(6)bicyclo[4,3,0]nonane dont nous avons déterminé les caractéristiques physiques.

Homogène en chromatographie en couche mince et en chromatographie en phase vapeur.

Spectre I.R. (CCl_4). 1361, 1299, 1200, 1172, 1127, 1070, 1040, 941, 931, 892, 878 et 864 cm^{-1} .

Bicyclo[4,3,0]nonanol-1 trans 24.

On utilise la même technique que pour la préparation du décalol-9 trans (Cf. page 75). 4,1 g. d'époxyde 29 sont réduits par l'hydrure d'aluminium et de lithium et on chromatographie les produits de la réaction sur 180 g. d'alumine. Par élution à l'éther de pétrole on recueille 1,3 g. d'époxyde non consommé ; on sort ensuite 2,4 g. d'alcool avec le mélange 50/50 d'éther de pétrole et d'éther

éthylrique. Rendement : 60 %.

Chromatogrammes. En phase vapeur, un pic à 100 mm.

En couche mince, une tache bleue Rf 0,50.

Analyse $C_9H_{16}O$	Calc.	C %	77,10	H %	11,50
	Tr.	C %	77,31	H %	11,47

Spectre I.R. (CCl_4). Bande O-H libre : 3622 cm^{-1} .

Bandes caractéristiques : 943 et 920 cm^{-1} .

$n_D^{23} = 1,4885$.

Bicyclo[4,3,0]nonanol-1 cis 25

3,9 g. d'époxyde 29 sont hydrogénés dans 30 cm^3 d'éthanol avec 0,5 g. de nickel Raney W 7. On agite, à la température ambiante, sous 50 Kgp/cm^2 . Après 48 h, on filtre le catalyseur et chasse le solvant sous vide. Les produits sont chromatographiés sur 180 g. d'alumine ; on recueille, d'abord 0,8 g. d'époxyde, puis 2,7 g. d'alcool 25 avec un solvant contenant 70 % d'éther éthylique. Rendement: 70 %.

Solide, F = 48°C (pentane), cristallisant en aiguilles.

Chromatogrammes. En couche mince, une tache bleue. Rf 0,17.

En phase vapeur, un pic à 136 mm.

Analyse $C_9H_{16}O$	Calc.	C %	77,10	H %	11,50	O %	11,40
	Tr.	C %	77,01	H %	11,20	O %	11,79

Spectre I.R. (CCl_4). Bande O-H libre : 3606 cm^{-1} .

Bandes caractéristiques : 1175, 1128, 1073, 1019, 953 et 860 cm^{-1} .

Spiro[4,4]nonène-1 30.

Cette oléfine a été obtenue au laboratoire par R. VANEL qui a pyrolysé l'hydroxyde de triméthylspiro[4,4]nonanyl-1 ammonium (17).

Le produit obtenu donne un seul pic en chromatographie en phase vapeur à 100 mm.

Spectre I.R. Bande = C-H : 3040 cm^{-1} .

Bandes caractéristiques : 1351, 1279, 1109, 939, 924 et 853.

Bicyclo[4,3,0]nonène-1(6) et -1(9).

A - DESHYDRATATION DU BICYCLO[4,3,0]NONANOL-1 TRANS.

4,2 g. d'alcool 24, déshydratés par le sulfate acide de potassium donnent 3,3 g. d'oléfines ; rendement : 90 %. Le chromatogramme de ces hydrocarbures présente deux pics à 148 et 170 mm d'aires relatives 43 et 57 %.

B - SEPARATION DES HYDROCARBURES.

3,3 g. d'oléfines sont introduits dans une colonne de 2,2 cm. de diamètre contenant 150 g. de silice nitrée d'argent. Avec l'éther de pétrole et l'éther de pétrole à 2 % d'éther, on élue deux bicyclo[4,3,0]nonènes ; le premier, soit 1,7 g. correspondant au pic à 170 mm, le second, 1,3 g., au pic à 148 mm.

Le bicyclo[4,3,0]nonène-1(6) 26.

$n_D^{20} = 1,4890$.

Spectre I.R. Bandes caractéristiques : 1298, 1130, 1010 et 934 cm^{-1} .

Le bicyclo[4,3,0]nonène-1(9) 27.

$n_D^{20} = 1,4880$.

Spectre I.R. Bande = C-H : 3042 cm^{-1} .

Bandes caractéristiques : 1258, 1084, 1010 et 988 cm^{-1} .

Etalonnage des chromatogrammes en phase vapeur.

A - HYDROCARBURES ETHYLENIQUES.

Nous avons réalisé un mélange avec 31 mg. de spiro[4,4]nonène-1 et 53 mg de bicyclo[4,3,0]nonène-1(6). Le chromatogramme en phase vapeur donne deux pics dont le rapport des aires est 41/59. Cette valeur n'est pas très différente de la valeur réelle 37/63 et nous n'effectuerons pas de correction de nos déterminations ; l'erreur que nous commettrons ne modifiera pas la nature des phénomènes que nous serons amenés à discuter.

B - ALCOOLS.

Nous avons mélangé 48 mg. d'alcool spirannique, 61 mg. de bicyclo[4,3,0]nonanol-1 cis et 33 mg. de bicyclo[4,3,0]nonanol-1 trans. Le chromatogramme en phase vapeur permet de calculer une composition 33/41/26 en accord avec les données pondérales : 33/43/23. Aucune correction ne sera effectuée pour les alcools.

Déshydratation des alcools de désamination.

Le spiro[4,4]nonanol-1 29, le bicyclo[4,3,0]nonanol-1 trans 24 et le bicyclo[4,3,0]nonanol-1 cis 25 ont été déshydratés sur trois déshydratants : le chlorure de zinc, le sulfate acide de potassium et l'oxychlorure de phosphore. La composition des oléfines obtenues ayant été donnée dans le chapitre II, nous indiquerons seulement les rendements de ces réactions.

Alcool 29 : Cl_2Zn (95), SO_4HK (75), POCl_3 (60)

Alcool 24 : Cl_2Zn (95), SO_4HK (90), POCl_3 (85)

Alcool 25 : Cl_2Zn (95), SO_4HK (70), POCl_3 (70)

Etude quantitative de la désamination de la spiro[4,4]nonanamine-1.

A - EN MILIEU PHOSPHORIQUE.

La technique utilisée est celle décrite dans la première partie. La désamination de 4,2 g. d'amine 2 donne 2,5 g. de produits ; on récupère 1,2 g. d'amine.

La chromatographie des produits ainsi obtenus sur 110 g. d'alumine, permet de séparer 1,03 g. d'oléfines par élution à l'éther de pétrole, puis 0,05 g. de sous-produits avec un solvant à 20 % d'éther éthylique et enfin 1,12 g. d'alcools avec un mélange contenant 80 % d'éther éthylique. Les pertes sur colonne, soit 0,30 g, représentent les produits polycondensés.

La composition des hydrocarbures et des alcools a été déterminée par chromatographie en phase vapeur. Les conditions d'utilisation du chromatographe étant identiques à celles précisées page 89, nous indiquerons simplement les aires relatives des pics de chaque chromatogramme.

Oléfines : 30 (4), 27 (10), 26 (86)

Alcools : 24 (22), 25 (74), 29 (4)

B - EN MILIEU ACETIQUE AQUEUX.

L'opération est conduite comme pour l'amine 1. A partir de 4,6 g. d'amine 2 on obtient 2,6 g. de produits, toujours après 24 h. de réaction ; 1,1 g. d'amine a été récupéré.

Le fractionnement des produits sur alumine donne 0,88 g. d'hydrocarbures, 0,09 g. de produits acétylés, élués avec un éther de pétrole à 10 % d'éther éthylique, 0,13 g. de sous-produits et 1,26 g. d'alcools. Les acétates ont été réduits par l'hydrure d'aluminium et de lithium et fournissent 0,06 g. d'alcools. Hydrocarbures et alcools ont été analysés comme précédemment par chromatographie en phase vapeur.

Oléfines : 30 (4) ? (1), 27 (11), 26 (84)

Alcools issus des acétates : 24 (6), 25 (24), 29 (60).

Alcools : 24 (3), 25 (24), 29 (73).

C - EN MILIEU ACETIQUE ANHYDRE.

Cf. technique page 82 ; 4,2 g. d'amine 2 donnent 3,8 g. de produits après 48 h. d'agitation à la température ambiante. Rendement : 90 %. On récupère 0,2 g. d'amine non consommée.

La chromatographie des produits de désamination sur 180 g. d'alumine fournit successivement : 0,71 g. d'hydrocarbures, 1,08 g. d'acétates, 0,15 g. de sous-produits et 0,76 g. d'alcools. La réduction des acétates par l'hydrure d'aluminium et de lithium conduit à 0,80 g. d'alcools. Ces fractions ont été analysées.

Oléfines : 30 (10), ? (2), 27 (11), 26 (77).

Alcools provenant des acétates : 24 (11), 25 (66), 29 (23).

Alcools : 24 (5), 25 (79), 29 (16).

D - EN MILIEU ACETIQUE AQUEUX TRES ACIDE.

Nous avons traité 4,6 g. d'amine 2 selon la technique décrite page 84. Après 24 h, on recueille 4,0 g. de produits ; rendement 85 %. On récupère seulement 0,2 g. d'amine.

Les produits sont fractionnés sur 180 g. d'alumine. On obtient ainsi, 0,77 g. d'hydrocarbures, 0,24 g. d'acétates, 0,32 g. de sous-produits et 1,71 g. d'alcools ; 0,96 g. ont été retenus par l'adsorbant. La réduction des acétates fournit 0,17 g. d'alcools. Les analyses chromatographiques en phase vapeur donnent les pourcentages suivants.

Oléfines : 30 (5), 27 (6), 26 (89).

Alcools issus des acétates : 24 (20), 25 (14), 29 (66)

Alcools : 24 (5), 25 (21), 29 (74).

E - EN MILIEU ACETIQUE ANHYDRE ETHERE.

Cf. technique page 84. A partir de 4,2 g. d'amine on obtient 3,6 g. de produits après 48 h. d'agitation à la température ambiante. Rendement : 90 %. On récupère 0,2 g. d'amine.

La chromatographie des produits sur 110 g. d'alumine donne 2,04 g. d'oléfines, 0,63 g. d'acétates, 0,06 g. de sous-produits et 0,37 g. d'alcools ; les

pertes sur colonne s'élèvent à 0,050 g.. La réduction des esters donne 0,45 g. d'alcools. Ces fractions ont été ensuite analysées.

Oléfines : 30 (9), ? (3), 27 (19), 26 (69)

Alcools issus des acétates : 24 (6), 25 (42), 29 (52)

Alcools : 24 (18), 25 (6), 29 (76).

II - ÉTUDE DE LA SPIRO [4,5] DECANAMINE-1

Spiro[4,5]décanamine-1 3.

A - LA SPIRO[4,5]DECENE-7 ONE-1 7.

Nous l'avons préparée, selon la technique de MOUSSERON, JACQUIER et CHRISTOL, par condensation de la morpholinométhyl-2 cyclopentanone avec le butadiène (6). A partir de 170 g. de cyclopentanone nous avons ainsi obtenu 60 g. de spiro cétone ; rendement 20 %.

$$Eb_{20} = 108-109^{\circ}C. \quad n_D^{20} = 1,4980.$$

Homogène en chromatographie sur plaque et en chromatographie en phase vapeur.

B - OXIME DE LA SPIRO[4,5]DECENE-7 ONE-1.

30 g. de cétone éthylénique donnent 30 g. d'oxime ; rendement : 90 %. On la recristallise dans l'éther de pétrole ; F : 102-103°C (Et. Pet.) Litt. (9) : F = 100°C.

C - SPIRO[4,5]DECANAMINE-1 3.

L'hydrogénation catalytique de 25 g. d'oxime permet d'obtenir 19 g. d'amine 3, purifiée par passage au chlorhydrate ; rendement : 85 %. $Eb_{20} = 109^{\circ}C$ $n_D^{20} = 1,4950$.

Le produit se carbonate très rapidement à l'air.

Désamination de la spiro[4,5]décanamine-1.

A - REACTION AVEC L'ACIDE NITREUX (METHODE DE COT).

Cf. technique page 70 . La désamination de 15,3 g. d'amine 3 fournit 14,0 g. de produits ; rendement : 95 %. On a récupéré 0,5 g. d'amine.

Les produits sont chromatographiés sur 520 g. d'alumine. Avec l'éther de pétrole on élue 1,84 g. d'hydrocarbures ; sortent ensuite 0,98 g. de produits intermédiaires avec un solvant à 20 % d'éther éthylique. On recueille enfin 5,76 g. d'alcools avec le mélange 50/50 d'éther de pétrole et d'éther éthylique. 5,40 g. de produits n'ont pas été élués. Cette séparation a été contrôlée par chromatographie sur plaque.

Le chromatogramme sur couche mince des sous-produits présente une seule tache correspondant à la spiro[4,5]décanone-1.

B- ANALYSE DES PRODUITS PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR.

a) Chromatographie des oléfines.

Nous avons travaillé dans les conditions suivantes :

Colonne : longueur 2,50 m ; diamètre utile 5 mm.

Phase stationnaire : Célite 200-590 mailles/cm² à 25 % de Carbowax 1500 .

Température de la colonne : 120°C.

Température de la chambre de vaporisation : 190°C.

Gaz vecteur : hydrogène.

Débit gazeux : 40 cm³/mn.

Le chromatogramme présente trois pics H₁, H₂ et H₃ à 100, 128 et 150 mm .
Leurs aires relatives sont égales à 14, 11 et 75 %.

b) Chromatographie des alcools.

Conditions d'utilisation du chromatographe :

Colonne : longueur 2,50 m ; diamètre utile 5 mm.

Phase stationnaire : Célite 200-590 mailles/cm² à 25 % de Carbowax 1500 .

Température de la colonne : 180°C.

Température de la chambre de vaporisation : 230°C.

Gaz vecteur : hydrogène.

Débit gazeux : 160 cm³/mn.

Le chromatogramme est composé de cinq pics A₁, A₂, A₃, A₄ et A₅ dont les distances de rétention sont égales à 100, 116, 125, 145 et 151 mm.. Les rapports de leurs aires sont : 5/51/11/12/21.

C - SEPARATION DES PRODUITS PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE.

a) Les hydrocarbures.

1,84 g. d'oléfines sont chromatographiés sur une colonne de diamètre intérieur égal à 1,9 cm. et remplie avec 100 g. de silice-nitrate d'argent. Avec l'éther de pétrole on élue le produit correspondant au pic H₃ ; avec le même solvant contenant 2 % d'éther éthylique on recueille successivement les hydrocarbures H₂ et H₁. La composition de chaque fraction a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse ; finalement on obtient : 1,30 g. d'oléfine H₃, 0,15 g. d'oléfine H₂ et 0 20 g. d'oléfine H₁. Nous avons pris les spectres I.R. de ces hydrocarbures.

b) Les alcools.

Nous avons d'abord effectué une étude de ces produits en chromatographie sur couche mince d'alumine. L'examen du chromatogramme montre qu'une bonne résolution sera très difficile, les taches apparaissant superposées les unes aux autres.

Cependant, nous avons chromatographié 2,9 g. du mélange d'alcools sur une colonne de 2,2 cm. de diamètre intérieur et contenant 2,80 g. d'alumine. On élue avec des éthers de pétrole contenant des proportions croissantes d'éther éthylique : 15, 20, 25, 30 % etc... ; chaque fraction a été analysée par chromatographie en phase vapeur. Nous avons obtenu 0,12 g. d'alcool A₁, 0,90 g. d'alcool A₂ et 1,58 g. d'un mélange des alcools A₂, A₃, A₄ et A₅ ; ainsi seuls deux constituants ont pu être isolés.

Spiro[4,5]décanone-1 42.

7,5 g. de spiro[4,5]décène-7 one-1, dissous dans 50 cm² d'éthanol anhydre, sont introduits dans une bombe à hydrogénation avec 0,5 g. de nickel Raney. On

hydrogène sous 10 Kgp/cm à la température ambiante. La réaction est terminée après 24 h. d'agitation. On filtre pour éliminer le catalyseur et évapore le solvant. Le résidu est distillé sous vide ; on obtient finalement 6,8 g. de cétone 42 ; rendement 90 %.

$Eb_{20} = 107^{\circ}C$.

1,8 g. de cétone ainsi préparée a été purifié par chromatographie sur une colonne de 1,9 cm. de diamètre et contenant 180 g. d'alumine. Par élution avec un solvant à 10 % d'éther éthylique, on recueille 1,4 g. de produit homogène en chromatographie sur plaque et chromatographie en phase vapeur.

Spectre I.R. (CCl_4). Bande C=O : 1740 cm^{-1} .

Bandes caractéristiques : 1415, 1265, 1190, 1165, 1150 et 1015 cm^{-1} .

Spiro[4,5]décanol-1 38.

L'hydrogénation catalytique de 7,6 g. de spiro[4,5]décène-7 one-1 7 donne 7,0 g. d'alcool 38 ; rendement 90 %.

$Eb_{20} = 113-114^{\circ}C$.

1,8 g. d'alcool ainsi obtenu a été purifié par chromatographie sur 180 g. d'alumine. On élue avec un mélange à 30 % d'éther éthylique dans l'éther de pétrole ; on recueille ainsi successivement 0,1 g. de cétone et 1,5 g. d'alcool 38.

Chromatogrammes. En couche mince, une tache bleue R_f 0,41.

En phase vapeur, un pic à 145 mm.

$n_D^{20} = 1,4970$. Litt. (11) $n_D^{20} = 1,4968$.

Spectre I.R. (CCl_4). Bande OH libre : 3625 cm^{-1} .

Bandes caractéristiques : 1045, 970, 895 cm^{-1} .

Bicyclo[5,3,0]décène-1(7)one-2 40.

A - BICYCLO[4,4,0]DECANE DIOL-1,6.

15,2 g. d'époxy-9(10)octaline sont mélangés à 50 cm³ d'une solution molaire d'acide sulfurique molaire ; on ajoute de l'acétone jusqu'à homogénéisation du mélange. Après 48 h. de réaction, on dilue par 1 litre d'eau et extrait à l'éther éthylique. Les éthers sont lavés avec une solution molaire de soude puis séchés. Après évaporation du solvant le résidu cristallise.

On le purifie par chromatographie sur 280 g. d'alumine. Avec l'éther de pétrole, on élue l'époxyde qui n'a pas réagi ; par lavage à l'éther éthylique, on recueille 15,3 g. de diol trans. Rendement : 90 %.

$F = 80^{\circ}C$. Litt. (21) : $F = 89-91^{\circ}C$.

B - CYCLODECANE DIONE-1,6

A une solution de 15,5 g. de diol dans 150 cm³ de benzène on ajoute 44 g. de tétracétate de plomb et de l'acide acétique jusqu'à dissolution totale du solide. On abandonne 24 h. à la température ambiante et lave avec une solution molaire de soude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus colorées. On sèche et chasse le solvant.

Le résidu obtenu est chromatographié sur 420 g. d'alumine. Par élution avec un mélange à 30 % d'éther éthylique dans l'éther de pétrole, on recueille 12,2 g. de dicétone solide ; $F = 95^{\circ}C$. Litt. (61) : $F = 99-100^{\circ}C$. On récupère

ensuite 2,1 g. de diol avec l'éther éthylique.

C - BICYCLO[5,3,0]DECENE-1(7)ONE-2 40.

Un mélange de 12,2 g. de dicétone et 25 cm³ d'acide formique à 87 % est chauffé à 90°C pendant 4 h. On dilue par 500 cm³ d'eau et extrait à l'éther de pétrole. Après évaporation du solvant on obtient un mélange qui est chromatographié sur 520 g. d'alumine. Par élution avec un solvant à 20 % d'éther éthylique dans l'éther de pétrole, on recueille 9,2 g. de cétone 40 homogène en chromatographie sur plaque. Rendement : 85 %.

Spectre I.R. (CCl₄). Bande C=O : 1760 cm⁻¹.

Bandes caractéristiques : 1200 et 1095 cm⁻¹.

D.N.P. F = 245 (Décomp). Litt. (62) F = 247-248.

Oxime. F = 141°C (EtOH, OH₂) Litt. (61) : F = 130-131°.

Bicyclo[5,3,0]décène-1(7) 35.

Nous l'avons préparé par réduction de la cétone 40 dans une réaction de WOLF KISHNER. A une solution de 30 ml. de diéthylène glycol, 8 g. de potasse et 8 ml. d'hydrogène à 85 %, on ajoute 4,5 g. de cétone 40. On porte 1 h. à reflux puis distille jusqu'à 200°C. Le distillat est dilué avec 100 cm³ d'eau et extrait à l'éther de pétrole. Ces éthers sont lavés avec une solution molaire d'acide chlorhydrique, séchés et chassés. On obtient 2,9 g. d'hydrocarbures.

La chromatographie de ces produits sur 100 g. de silice nitrée d'argent permet d'isoler 2,5 g. de bicyclo[5,3,0]décène-1(7) 35 (éluant : éther de pétrole). Rendement : 60 %.

Chromatographie en phase vapeur : un seul pic à 150 mm.

Spectre I.R. : 1321, 1277 et 1160 cm⁻¹.

Epoxy-1(7)bicyclo[5,3,0]décane 42.

On l'obtient comme l'époxy-9(10)octaline. 4,1 g. de bicyclo 5,3,0 décène-1(7) donnent 4,3 g. d'époxyde 42 ; rendement 95 %. Le produit est homogène en chromatographie sur plaque.

Bicyclo[5,3,0]décanol-1 trans 33

Il se prépare par ouverture de l'époxy-1(7)bicyclo[5,3,0]décane 42 au moyen de l'hydruure d'aluminium et de lithium ; Cf. technique page 75 . 2,3 g. d'époxyde 42 donnent 2 g. de produits qui sont chromatographiés sur 110 g. d'alumine. Avec l'éther de pétrole on élue 0,5 g. d'époxyde ; on obtient ensuite 1,5 g. d'alcool 33 avec un solvant à 80 % d'éther éthylique. Rendement : 65 % . F = 43°C (pentane).

Chromatogrammes. En couche mince, une table bleue Rf 0,85.

En phase vapeur, un pic à 100 mm.

Analyse C₁₀H₁₈O. Bande O-H libre : 3620 cm⁻¹.

Bandes caractéristiques : 1165, 955 et 910 cm⁻¹.

Bicyclo[5,3,0]décanol-1 cis 34.

L'hydrogénation de 2,3 g. d'époxyde 42 (Cf. technique page 76) en présence de nickel Raney W 7 donne 2,1 g. de produits. La chromatographie de ces produits sur 110 g. d'alumine permet de séparer 0,2 g. d'époxyde et 1,7 g. d'alcool 34 (éluant, éther de pétrole à 50 % d'éther éthylique). Rendement : 75%. F = 52°C.

Chromatogrammes. En couche mince, une tache bleue. Rf 0,55.

En phase vapeur, un pic à 116 mm.

Analyse $C_{10}H_7O$ Calc. C % 77,86 H % 11,76

Tr. C % 77,05 H % 11,69.

Spectre I.R. (CCl_4). Bande O-H libre : 3625 cm^{-1} .

Bandes caractéristiques : 1205, 1020, 983 et 912 cm^{-1} .

Spiro [4,5]décène-1 39.

Cet hydrocarbure a été préparé au laboratoire par R. VANEL (17) qui a pyrolysé l'hydroxyde du triméthylspiro[4,5]décanyl-1 ammonium. En chromatographie en phase vapeur on obtient un pic à 100 mm.

Spectre I.R. Bande = C-H : 3049 cm^{-1} .

Bandes caractéristiques : 1351, 1115, 1064, 937, 916, 894 et 846 cm^{-1} .

Bicyclo[5,4,0]décanols-2 41.

L'hydrogénation catalytique de 4,6 g. de cétone 40 donne 4,5 g. de produits que nous avons analysés par chromatographie sur 280 g. d'alumine. On élue avec de l'éther de pétrole à 30 puis 60 % d'éther éthylique ; on obtient ainsi 0,2 g. de cétone non hydrogénée et 4,0 g. du mélange des alcools 41. Rendement : 85 %.

Le chromatogramme de ces alcools en phase vapeur présente un massif (plusieurs pics superposés) entre 155 et 148 mm.

Bicyclo[5,3,0]décène-1(7) et -1(2).

A - DESHYDRATATION DES BICYCLO[5,3,0]DECANOLS-2.

La déshydratation de 4 g. d'alcools 41 par le chlorure de zinc donne 3,3 g. d'oléfines ; rendement 95 %. Le chromatogramme en phase vapeur de ces produits présente deux pics à 128 et 150 mm ; le rapport des aires est 58/42.

B - SEPARATION DES HYDROCARBURES.

Les 3,3 g. d'oléfines sont chromatographiés sur une colonne de 2,2 cm de diamètre contenant 150 g. de silice. Avec l'éther de pétrole on élue 1,8 g. d'hydrocarbure correspondant au pic à 150 mm ; le deuxième produit, soit 1,2 g. est élué avec un solvant à 2 % d'éther éthylique.

La première oléfine obtenue s'identifie au bicyclo[5,3,0]décène-1(7). Le spectre I.R. de la seconde présente des bandes caractéristiques à 3035, 1357, 1302, 1295, 1274, 1229, 962, 810, 800 et 786 cm^{-1} .

Etalonnage des chromatogrammes d'hydrocarbures.

Nous avons réalisé un mélange avec 59 mg. de bicyclo[5,3,0]décène-1(7) 35 et 64 mg de spirène 39. Les données chromatographiques, 52 % de 35 pour 48 % de 39, ne sont pas très différentes de la composition pondérale, 48 % et 52 % respectivement pour les deux hydrocarbures. En conséquence, nous ne corrigerons pas les valeurs déduites des chromatogrammes d'oléfines.

Aucune détermination n'a pu être faite en ce qui concerne les alcools, en raison de la présence de deux produits de structure inconnue dans les mélanges de désamination. Cependant, si l'on se réfère aux résultats obtenus dans les séries précédentes, on peut penser que les données chromatographiques reflètent fidèlement la réalité.

Déshydratation du spiro[4,5]décanol-1 38.

L'alcool 38 a été déshydraté par le chlorure de zinc, le sulfate acide de potassium et l'oxychlorure de phosphore. La composition des oléfines obtenues a été indiquées dans le tableau XII ; les rendements de ces réactions sont respectivement de 95, 80 et 85 %.

Etude quantitative de la désamination de la spiro[4,5]décanamine-1.

A - MILIEU PHOSPHORIQUE.

Nous avons opéré comme pour l'amine 1. La désamination de 4,6 g. d'amine 3 donne 3,10 g. de produits après 24 h. de réaction ; rendement : 70 %. On récupère 1,0 g. d'amine non consommée.

La séparation de ces produits par chromatographie sur 110 g. d'alumine fournit 0,94 g. d'hydrocarbures, 0,09 g. de produits cétoniques élués avec un solvant à 20 % et 1,61 g. d'alcools élués avec un solvant à 50 % d'éther éthylique. 0,46 g. de produits ont été retenus sur la colonne.

Les mélanges d'hydrocarbures et d'alcools ont été analysés par chromatographie en phase vapeur. Les conditions d'utilisation du chromatographe sont identiques à celles précisées lors de l'étude de la désamination en milieu perchlorique ; nous indiquerons seulement les aires relatives des différents pics dans l'ordre où ils apparaissent sur le chromatogramme.

Oléfines : 39 (18,5), 36 (7,5), 35 (74).

Alcools : 33 (4,0), 34 (56,0), ? (8,5), 38 (14,5), ? (17,0).

B - MILIEU ACETIQUE AQUEUX.

Cf. technique page 82 . 5,1 g. d'amine 3 donnent 3,05 g. de produits ; 1,4 g. d'amine a été récupéré. Rendement : 65 %.

Les produits sont chromatographiés sur 110 g. d'alumine. On obtient successivement, 0,94 g. d'hydrocarbures, 0,12 g. d'acétates élués avec de l'éther de pétrole à 10 % d'éther éthylique, 0,11 g. de cétones et 1,50 g. d'alcools. La réduction des acétates au moyen de l'hydrure d'aluminium et de lithium a fourni 0,07 g. d'alcools. Les analyses chromatographiques en phase vapeur donnent :

Oléfines : 39 (21,5), 36 (5,5), 35 (73).

Alcools provenant des acétates : 33 (0), 34 (15), ? (0), 38 (85), ? (0).

Alcools : 33 (4,0), 34 (60,5), ? (5,5), 38 (17,0), ? (13,0).

C - MILIEU ACETIQUE ANHYDRE.

Cf. technique page 82 . La désamination de 4,7 g. d'amine 3 conduit à 4,2 g. de produits ; rendement 85 %. On récupère seulement 0,5 g. d'amine.

La chromatographie de ces produits sur 180 g. d'alumine donne 1,09 g. d'hydrocarbures, 1,80 g. d'acétates, 0,22 g. de produits cétoniques et 0,69 g. d'alcools. Les esters acétiques sont réduits par l'hydrure d'aluminium et de lithium en 1,30 g. d'alcools. Hydrocarbures et alcools ont été analysés par chromatographie en phase vapeur.

Oléfines : 39 (76,0), 36 (11,0), 35 (13,0).

Alcools issus des acétates : 33 (3,5), 34 (39,5), ? (12,0), 38 (45,0), ? (0).

Alcools : 33 (0), 34 (20,5), ? (3,5), 38 (76,0), ? (0)

III - ÉTUDE DE LA SPIRO 5,5 UNDECANAMINE-1

Spiro[5,5]undécanamine-1 4.

A - SPIRO[5,5]UNDECENE-8 ONE-1 8.

Nous l'avons préparée comme MOUSSERON, JACQUIER et CHRISTOL par condensation diénique de la N-diméthylaminométhyl-2 cyclohexanone avec le butadiène (6). A partir de 200 g. de cyclohexanone nous avons obtenu 120 g. de cétone éthylénique ; rendement : 36 %.

$$Eb_{20} = 126-127^{\circ}C. \quad n_D^{20} = 1,5040.$$

En chromatographie en couche mince, une seule tache.

B - OXIME DE LA SPIRO[5,5]UNDECENE-8 ONE-1.

Cf. technique page 69 . 16,6 g. de cétone éthylénique donnent 15 g. d'oxime recristallisée ; rendement : 85 %.

$$F = 122-123^{\circ}C. (EtOH-OH_2) ; \quad Litt. (63) : F = 126,5-127^{\circ}.$$

C - SPIRO[5,5]UNDECANAMINE-1 4.

Nous l'avons obtenue par hydrogénation catalytique de l'oxime précédente en milieu éthalonique saturé d'ammoniac (voir préparation de l'amine 1). A partir de 15 g. d'oxime on obtient 9,7 g. d'amine 4 purifiée par passage au chlorhydrate ; rendement : 75 %. $Eb_{20} = 124-125^{\circ}C$; $n_D^{20} = 1,5010$.

Elle se présente comme un liquide incolore se carbonatant lentement à l'air.

Désamination de la spiro[5,5]undécanamine-1.

A - REACTION AVEC L'ACIDE NITREUX (TECHNIQUE DE COT).

La désamination de 16,7 g. (0,10 mole) d'amine 4, selon la technique décrite à propos de l'amine 1, conduit à 15,0 g. de produits ; rendement 90 %. On a récupéré 1,2 g. de substrat.

Les produits de la réaction ont été chromatographiés sur 520 g. d'alumine. On recueille successivement : 3,4 g. d'oléfines, 0,8 g. de produits intermédiaires élués avec un solvant à 10 % d'éther éthylique, et 5,4 g. d'alcools obtenus par élution avec un mélange 50/50 d'éther de pétrole et d'éther éthylique. 5,4 g. de produits ont été retenus sur la colonne.

B - ANALYSE DES PRODUITS PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR.

a) Hydrocarbures éthyléniques.

Nous les avons analysés dans les conditions suivantes :

Colonne : longueur 2,50 m ; diamètre utile 5 mm.

Phase stationnaire : Célite 590/1100 mailles/cm² à 20 % d'esters de l'acide succinique.

Température de la colonne : 140°C.

Température de la chambre de vaporisation : 200°C.

Gaz vecteur : hydrogène.

Débit : 110 cm³/mn

Le chromatogramme du mélange d'oléfines présente six pics aux distances de rétention relatives de 103, 109, 120, 138, 148 et 156 mm. Leurs aires sont respectivement égales à 3, 29, 38, 8, 19 et 3 %.

b) Alcools.

Nous les chromatographierons toujours dans les conditions que nous précisons ci-dessous.

Colonne : longueur 2,50 m ; diamètre intérieur 5 mm.

Phase stationnaire : Céélite 200/590 mailles/cm² à 25 % de carbowax 1500 .

Température de la colonne : 190°C.

Température de la chambre de vaporisation : 250°C.

Gaz vecteur : hydrogène.

Débit : 250 cm³/mn.

Le chromatogramme révèle cinq pics à 100, 107, 122, 138 et 156 mm. Les aires relatives sont égales à 25, 5, 35, 20 et 15 %.

C - ANALYSES DES MÉLANGES D'OLEFINES ET D'ALCOOLS PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE.

a) Hydrocarbures.

Nous ne sommes pas parvenus à résoudre la fraction "oléfines" sur colonne de silice-nitrate d'argent. On obtient seulement des mélanges.

b) Alcools.

Leur chromatogramme sur plaque révèle quatre taches de R_f 0.57, 0.64, 0.70 et 0.80. D'après ces valeurs une séparation des constituants doit être possible ; en fait, à une exception près, nous ne recueillerons que des mélanges de produits.

2,7 g. d'alcools ont été chromatographiés sur une colonne de 2,2 cm de diamètre remplie avec 280 g. d'alumine. On élue avec des solvants contenant des proportions croissantes d'éther éthylique et controle la composition de chaque fraction par chromatographie sur plaque. Finalement on obtient : 0,24 g. d'un mélange des alcools A₁ et A₂, 0,21 g. d'alcool A₁ pur, 0,57 g. de mélange A₁, A₄ et A₅, 0,53 g. de mélange A₄ et A₅, 0,95 g. des alcools A₄, A₅ et A₃. Nous avons pris un spectre I.R. de l'alcool correspondant au pic A₁.

Spiro[5,5]undécanol-1 46.

Nous l'avons obtenu par hydrogénation catalytique de la cétone 8. 8,3 g. de spiro[5,5]undécène-8 one-1 donnent 7,8 g. d'alcool 46. Eb₂₀ = 134°C.

La purification de 1,8 g. de cet alcool sur 110 g. d'alumine donne 0,1 g. de cétone et 1,5 g. de produit cristallisent sous forme d'aiguilles. F = 42°C ; Litt. (45) F = 36-37°C.

Chromatogrammes. En phase vapeur, un pic à 156 mm. En couche mince, une tache jaune R_f 0,63.

Spectre I.R. (CCl₄). Bande O-H libre : 3628 cm⁻¹. Bandes caractéristiques : 1042 et 980 cm⁻¹.

Cyclopentyl-1 cyclohexanol 43.

Nous l'avons préparé, comme le cyclopentyl-1 cyclopentanol 11, à partir du carbométhoxycyclopentane en utilisant le dibromo-1,5 pentane. Ainsi, 3,8 g. d'ester 21 donnent 3,5 g. d'alcool 43 isolé après chromatographie sur 180 g.

d'alumine (éluant, éther de pétrole à 30 % d'éther éthylique) ; rendement 70 % .
F = 66-67°C après chromatographie.

Chromatogrammes. En phase vapeur, un pic à 100 mm. Sur couche mince, une seule tache Rf 0,70.

Analyse $C_{11}H_{20}O$. Calc. C % 78,61 H % 12,00
 Tr. C % 78,73 H % 11,71.

Spectre I.R. (CCl_4). Bande OH libre : 3615 cm^{-1} .

Bandes caractéristiques : 1250, 1170, 1118, 1030, 970, 953 et 932 cm^{-1} .

Cyclohexyl-1 cyclopentanol 53.

A - CARBETHOXYCYCLOHEXANE.

Nous l'avons préparé par une réaction de DIELS et ALDER entre le butadiène et l'acrylate d'éthyle, suivie d'une hydrogénation catalytique de l'adduct.

L'ester ainsi obtenu est homogène en chromatographie sur plaque.

B - CYCLOHEXYL-1 CYCLOPENTANOL 53.

Nous l'avons obtenu, comme le cyclopentyl-1 cyclopentanol 11, par une réaction de GRIGNARD entre le carbéthoxycyclohexane et le dibromo-1,4 butane. 5,2 g. d'ester donnent 4,2 g. d'alcool 53 purifié par chromatographie sur 280 g. d'alumine ; rendement : 75 %. $n_D^{20} = 1,4885$.

Chromatogrammes. En couche mince, une seule tache Rf 0,60.

En phase vapeur, un pic à 105 mm.

Spectre I.R. (CCl_4). Bande OH libre : 3620 cm^{-1} .

Bandes caractéristiques : 1335, 1180, 1030, 985, 975 et 885 cm^{-1} .

Bicyclo[5,4,0]undécène-7 one 9 55.

Nous l'avons préparé d'après la technique de CHRISTOL, JACQUIER et MOUSSERON (18).

A - IODOMETHYLATE DE LA N-DIMETHYLAMINOMETHYL-2 CYCLOHEPTANONE.

A une solution de 17 g. (0,10 mole) de N-diméthylaminométhyl-2 cycloheptanone dans 50 cm^3 d'éther anhydre, on ajoute peu à peu une solution de 15 g. d'iode de méthyle dans 10 cm^3 du même solvant. On abandonne une nuit à la glacière, puis décante l'éther et dissout le précipité d'iodométhylate dans 150 cm^3 d'éthanol anhydre.

B - BICYCLO[5,4,0]UNDECENE-7 ONE-9 55.

On prépare une solution d'éthylate de sodium à partir de 2,9 g. de sodium et 50 cm^3 d'éthanol anhydre ; on y ajoute 16,3 g. d'acétylacétate et agite 2 h. à la température ambiante. La solution alcoolique d'iodométhylate est alors introduite et on chauffe 15 h. à reflux du solvant. On reprend ensuite par 500 cm^3 d'eau, extrait à l'éther de pétrole, lave les parties étherées à l'acide chlorhydrique dilué et sèche. Après évaporation de l'éther on distille 11 g. de cétone 55 ; rendement : 70 %. $Eb_{20} : 153^\circ C$.

$n_D^{20} = 1,5310$. Litt. (64) : $n_D^{25} = 1,5265$.

Homogène en chromatographie sur plaque.

Bicyclo[5,4,0]undécènes 50, 51, 52.

A - BICYCLO[5,4,0]UNDECANOLS-9 56.

Nous avons obtenus ces alcools par hydrogénation catalytique totale de la cétone 55 (voir la préparation de l'alcool 41). A partir de 8,2 g. de cétone éthylénique on prépare 7,4 g. du mélange d'alcools 56 ; $Eb_{0,2} = 103-104^{\circ}C$.

B - DESHYDRATATION DES BICYCLO[5,4,0]UNDECANOLS-9.

7,4 g. d'alcools 56 déshydratés sur Cl_2Zn donnent 6,4 g. d'hydrocarbures éthyléniques ; rendement : 95 %. Le chromatogramme en phase vapeur de ces produits présente cinq pics à 103, 117, 138, 150 et 166 mm. Leurs aires ont pour valeur relative 48, 18, 9, 15 et 10 %.

C - SEPARATION DES PRODUITS DE DESHYDRATATION.

6,4 g. d'hydrocarbures ainsi obtenus sont chromatographiés sur une colonne de 2,8 cm. de diamètre contenant 320 g. de silice nitrée d'argent. Avec l'éther de pétrole seul on élue d'abord 2,89 g. d'oléfine correspondant au pic à 103 mm., puis 0,55 g. de produit passant à 117 mm. et enfin 1,36 g. d'un mélange des oléfines sortant à 117 et 138 mm. Nous n'avons pas élué les autres produits. Les deux hydrocarbures isolés ont été étudiés en spectroscopie I.R.

La première oléfine élue est le bicyclo[5,4,0]undécène-1(7) 50 ; son spectre I.R. présente des bandes caractéristiques à 1277, 961 et 826 cm^{-1} . La deuxième doit correspondre au bicyclo[5,4,0]undécène-1(2) ; sur son spectre I.R. les bandes principales se situent à 3040, 1333, 1133, 1125, 915, 832 et 798 cm^{-1} .

Réaction de WOLFF-KISHNER sur la bicyclo[5,4,0]undécène-7(8) one-9.

Cf. technique page 97 . La réduction de 1,60 g. de cétone éthylénique 55 donne, après chromatographie des produits de la réaction sur alumine, 0,90 g. d'hydrocarbures. Rendement : 60 %. Le chromatogramme en phase vapeur de ces oléfines présente trois pics à 103, 138 et 150 mm d'aires relatives 18, 49 et 33 % ; le premier et le second correspondent respectivement au bicyclo[5,4,0]undécène-1(7) et au bicyclo[5,4,0]undécène-1(11).

Spiro[5,5]undécène-1 47.

Cet hydrocarbure a été préparé par R. VANEL (17) au laboratoire par pyrolyse de l'hydroxyde de triméthylspiro[5,5]undécanyl-1 ammonium. Le produit obtenu donne un seul pic en chromatographie en phase vapeur à 109 mm.

Spectre I.R. : Bande = C-H : 3015 cm^{-1} .

Bandes caractéristiques : 943, 928, 911, 901 et 844 cm^{-1} .

Epoxy-1(7)bicyclo[5,4,0]undécane 57.

2,85 g. de bicyclo[5,4,0]undécène-1(7) sont époxydés selon la même technique que pour la $\Delta^9(10)$ octaline 16. On obtient 3,0 g. d'époxyde 57 purifié par chromatographie sur 180 g. d'alumine. Rendement : 95 %. $n_D^{23} = 1,4900$.

Le produit obtenu est homogène en chromatographie sur couche mince.

Bicyclo[5,4,0]undécanol-1 trans 48.

Nous l'avons synthétisé, comme le décalol-9 trans, par ouverture de l'époxyde correspondant 57 au moyen de l'hydrure d'aluminium et de lithium. 1,7 g. d'époxy-1(7)bicyclo[5,4,0]undécane donne 1,1 g. d'alcool 48 purifié par chromatographie sur 110 g. d'alumine ; rendement : 65 %. On récupère 0,4 g. d'époxyde.

F = $41^{\circ}C$ chromatographié.

Chromatogrammes. En phase vapeur, un pic à 107 mm.

Sur couche mince, une tache grise Rf 0,57.

Bicyclo[5,4,0]undécanol-1 cis 49.

Il a été préparé, comme le décalol-9 cis, par hydrogénation catalytique de l'époxyde bitertiaire. A partir de 1,7 g. d'époxyde 57 on obtient 1,6 g. de produits ; la chromatographie de ce mélange sur 110 g. d'alumine permet de récupérer 0,2 g. d'époxyde et donne 1,2 g. d'alcool 49. Rendement : 70 %.

F = 127°C après chromatographie.

Chromatogrammes. En phase vapeur, un pic à 138 mm.

Sur couche mince, une tache grise Rf 0,64.

Cyclopentylidènegcyclohexane et cyclohexyl-1 cyclopentène.

A - DESHYDRATATION DU CYCLOHEXYL-1 CYCLOPENTANOL 53.

Elle a été réalisée par l'oxychlorure de phosphore en présence de pyridine. 2,5 g. d'alcool 53 donnent 1,9 g. d'hydrocarbures ; rendement : 85 %. Le chromatogramme des produits de déshydratation se compose de deux pics à 100 et 120 mm. d'aires relatives 62 et 38 %.

B - SEPARATION DES HYDROCARBURES.

1,9 g. du mélange d'oléfines, est chromatographié dans une colonne de 1,9 cm. de diamètre remplie avec 100 g. de silice-nitrate d'argent. Par élution à l'éther de pétrole seul on recueille 0,65 g. d'hydrocarbure correspondant au pic à 120 mm ; avec un solvant à 3 % d'éther éthylique on élue 1,03 g. d'isomère passant à 100 mm. Les deux produits ont été analysés en spectrographie I.R.

La première oléfine éluee correspond au cyclopentylidènegcyclohexane 44 ; son spectre I.R. présente des bandes caractéristiques à 1232, 1012, 998, 893 et 849 cm⁻¹. La deuxième oléfine est le cyclohexyl-1 cyclopentène 54 ; les bandes caractéristiques de son spectre I.R. se situent à 3049, 1295, 1258, 1031, 995, 950 et 888 cm⁻¹.

Déshydratation des alcools α -spirannique et juxtacycliques.

Le spiro[5,5]undécanol-1 46, le cyclohexyl-1 cyclopentanol 53 et le cyclopentyl-1 cyclohexanol 43 ont été déshydratés par le chlorure de zinc, le sulfate de potassium et l'oxychlorure de phosphore. L'analyse des résultats obtenus étant développée au chapitre II, nous indiquerons seulement les rendements de ces réactions.

Alcool 46 : Cl₂Zn (95 %), SO₄HK (75 %), POCl₃ (65)

Alcool 53 : Cl₂Zn (95 %), SO₄HK (85 %), POCl₃ (90)

Alcool 43 : Cl₂Zn (95 %), SO₄HK (70 %), POCl₃ (50).

Etude quantitative de la désamination de la spiro[5,5]undécanamine-1.

A - MILIEU PHOSPHORIQUE.

Cf. technique page 81 . La désamination de 5,6 g. d'amine 4 donne 4,3 g. de produits après 24 h. de réaction. Rendement : 80 %. On a récupéré 0,9 g. d'amine initiale.

La séparation des produits sur 180 g. d'alumine fournit successivement 1,34 g. d'hydrocarbures, 0,39 g. de produits intermédiaires et 2,16 g. d'alcools. 0,41 g. de produits n'ont pas été élués.

Les mélanges d'hydrocarbures éthyléniques et d'alcools ont été analysés par chromatographie en phase vapeur. Les conditions d'utilisation du chromatographe ont été précisées plus haut (désamination en milieu perchlorique) ; nous indiquerons les aires relatives des pics dans l'ordre de leur apparition sur le chromatogramme.

Oléfines : 50 (6, 9), 47 (28, 0), 51 (3, 4), 44 (32, 3) 56 (6, 9), ? (20, 5), ? (2, 0) .
Alcools : 43 (30, 6), 48 (5, 8), ? (37, 7), 49 (14, 1), 46 (11, 8).

Pour les hydrocarbures nous avons évalué la proportion de bicyclo[5, 4, 0] undécène-1 51 d'après la dissymétrie du pic H_3 .

B - MILIEU ACETIQUE AQUEUX.

Dans cette opération 5, 6 g. d'amine 3 fournissent 4, 0 g. de produits propres ; rendement : 73 %. On récupère 1, 3 g. du produit de départ.

La chromatographie des produits de désamination sur 180 g. d'alumine donne 1, 10 g. d'oléfine, 0, 28 g. d'acétates, 0, 66 g. de produits intermédiaires et 1, 64 g. d'alcools. La réduction des esters acétiques par l'hydruure d'aluminium et de lithium conduit à 0, 21 g. d'alcools. Ces fractions sont analysées par chromatographie en phase vapeur.

Oléfines : 50 (6, 4), 47 (25, 8), 51 (5, 5), 44 (30, 8), 52 (6, 4), ? (22, 4), ? (2, 7).
Alcools issus des acétates : 43 (6, 0), 48 (1, 5) ? (3, 0), 49 (7, 5), 46 (83).
Alcools : 43 (30, 8), 48 (6, 4) ? (43, 1), 49 (11, 8), 46 (7, 9).

C - MILIEU ACIDE ACETIQUE ANHYDRE.

Même technique que celle décrite avec l'amine 1. La désamination de 5, 6 g. d'amine 3 conduit à 5, 2 g. de produits ; rendement 90 %. On ne récupère que 0, 4 g. d'amine.

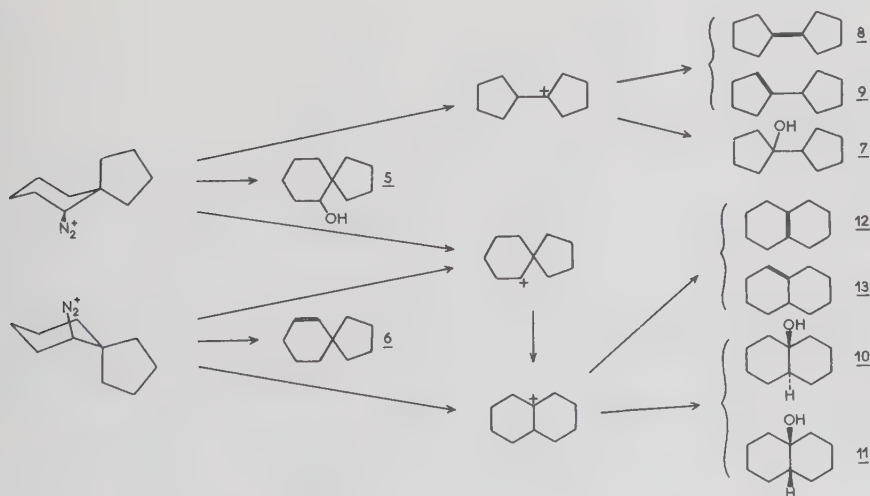
Ces produits sont fractionnés par chromatographie sur 280 g. d'alumine. On élue successivement, 1, 56 g. d'oléfines, 1, 57 g. d'acétates, 0, 22 g. de produits intermédiaires et 0, 83 g. d'alcools. La réduction des esters donne ultérieurement 1, 20 g. d'alcools. Ces fractions sont ensuite analysées.

Oléfines : 50 (5, 3), 47 (21, 5), 51 (4, 1), 44 (43, 6), 52 (4, 3), ? (17, 9), ? (3, 3).
Alcools provenant des acétates : 43 (24, 7), 48 (3, 4), ? (19, 5), 49 (6, 2), 46 (46, 2)
Alcools : 43 (27, 0), 48 (0, 7), ? (50), 49 (6, 8), 46 (15, 5).

CONCLUSION

Nos recherches ont porté fondamentalement sur la réaction de désamination nitreuse des amines α -spiranniques à cycles normaux ; elles s'insèrent dans le cadre général de l'étude du comportement de ce type de composés lors des réactions acidocatalysées, entreprise au laboratoire. Dans le même but nous avons envisagé parallèlement la déshydratation des alcools α -spiranniques correspondants.

Nous avons d'abord réalisé l'étude approfondie d'une amine particulière : la spiro[4,5]décanamine-6 1. Sa désamination en milieu perchlorique aqueux, selon une technique mise au point antérieurement par J. COT, donne essentiellement des hydrocarbures éthyléniques et des alcools qui ont été séparés par chromatographie sur alumine ; il se forme également des sous-produits, dont un hydrocarbure saturé dimère, deux composés azotés et deux cétones, et des produits de polycondensation ou de dégradation qui n'ont pas été étudiés. Les produits normaux de la réaction ont été analysés par chromatographie en phase liquide ; sur support de silice - nitrate d'argent on sépare cinq oléfines ; sur support d'alumine on isole quatre alcools.



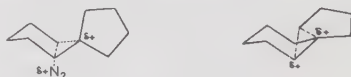
L'étude théorique de la réaction, développée à partir des ions diazoniums intermédiaires, permet effectivement de prévoir la formation de cinq oléfines et de quatre alcools. Le diazonium équatorial donne des produits de régression par transposition concertée, des produits d'extension après passage par le carbonium spirannique et l'alcool non transposé par attaque frontale du solvant. A partir du diazonium axial on obtient seulement des produits bicycliques et le spirène par élimination E2.

Afin d'identification avec les produits de désamination nous avons préparé neuf échantillons. Le spiro[4,5]décanol-6 5 résulte de l'hydrogénation de la cétone correspondante ; les décalols-9 cis 11 et trans 10 s'obtiennent à partir de l'époxy-9(10) octaline par hydrogénation catalytique et réduction au moyen de l'hydruure d'aluminium et de lithium ; le cyclopentyl-1 cyclopentanol 7 est préparé par réaction de GRIGNARD entre le dimagnésien du dibromo-1,4 butane et le carbométhoxycyclopentane. La synthèse du spiro [4,5]décène-6 6 a fait l'objet de travaux au laboratoire. Les Δ 9(10) et Δ 1(9) octalines, 12 et 13, ont été obtenues par déshydratation des décalols-9 , séparées sur silice-nitrate d'argent et identifiées par étude spectrographique ; nous avons opéré de même pour le cyclopentylidènegcyclopentane 8 et le cyclopentyl-1cyclopentène 9 issus du cyclopentyl-1cyclopentanol.

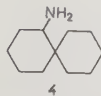
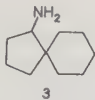
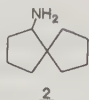
La comparaison des spectres I.R. et des chromatogrammes en phase vapeur nous a permis d'identifier sans ambiguïté les produits résultant de la désamination de l'amine 1 avec ceux prévus par la théorie. Mais la technique indiquée donne seulement 60 % de ces produits ; elle ne pouvait donc permettre une étude quantitative correcte de la réaction. Pour cette raison nous avons préalablement déterminé des conditions de travail plus douces autorisant un rendement en produits normaux supérieur à 80 %.

L'étude quantitative de la désamination suppose la détermination des proportions relatives des constituants ; nous l'avons effectuée à partir des masses d'oléfines et d'alcools et des données de l'analyse chromatographique en phase vapeur de ces deux fractions. Cependant nous ne nous sommes pas limités à l'étude d'une réaction particulière, une simple détermination ne pouvant indiquer une évolution. Afin de dégager les phénomènes caractéristiques dus à la structure de l'amine, nous avons envisagé l'influence de la nature du milieu, de son acidité et de la température.

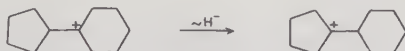
Les résultats obtenus en milieu aqueux sont indépendants de la nature de l'acide fort utilisé ; une évolution apparaît lorsqu'on utilise l'acide acétique et surtout lorsqu'on opère dans l'acide acétique anhydre. Ainsi, la proportion de produits non transposés passe de 4 à 15 %, celle des produits de régression de 45 à 42 % et celle des produits d'extension de 51 à 43 %. Ces variations ont été attribuées aux polarités différentes des milieux aqueux et acétique. Les compétitions élimination/substitution au niveau des carboniums juxtacyclique et bicyclique ne sont sensiblement pas affectées ; on relève seulement que le rapport des oléfines aux produits de substitution non transposés diffère de celui obtenu à partir de la cyclohexylamine. Nous avons surtout remarqué l'évolution des rapports des oléfines et alcools isomères ; quand on passe du milieu aqueux au milieu anhydre, on favorise la production du cyclopentyl-1cyclopentène, de la Δ 1(9)octaline et surtout du décalol-9 cis. Nous interprétons ce fait par l'intervention d'ions pontés à partir desquels la formation de ces produits est privilégiée.



Si on diminue encore la polarité du milieu acétique par dilution dans un solvant non polaire, on accentue l'évolution précédente. Par contre, une diminution du pH en milieu aqueux provoque un réarrangement des produits dicyclopentaniques en produits spiranniques et bicycliques. Une élévation de la température ne fait apparaître aucune évolution attribuable à une répartition différente des conformations axiale et équatoriale du diazonium ; en milieu anhydre on relève surtout un développement de l'attaque frontale du solvant sur le diazonium équatorial au détriment de la formation des produits dicyclopentaniques.

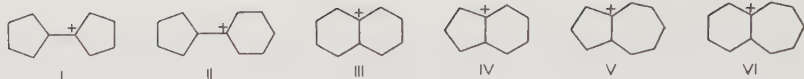


Dès lors, nous avons envisagé l'étude des spiro[4,4]nonanamine-1 2, spiro[4,5]décánamine-1 3 et spiro[5,5]undécánamine-1 4. Dans chaque cas l'analyse des produits formés et leur identification ont été effectuées comme précédemment, les méthodes de synthèse utilisées étant également identiques. En fonction des résultats obtenus avec la spiro[4,5]décánamine-6, nous avons réalisé l'étude quantitative de ces désaminations en milieu aqueux et en milieu acétique anhydre. Lorsqu'on passe du premier au second on retrouve l'évolution observée avec l'amine 1, c'est-à-dire une formation plus importante de produits cinétiques qui sont issus directement du diazonium ou des ions pontés. Nous relevons cependant, pour les amines cyclopentaniques 2 et 3, que le rapport de l'oléfine aux produits de substitution non transposés est très voisin de celui obtenu à partir de la cyclopentylamine ; enfin, la désamination de l'amine 4 ne fait pas intervenir une transposition prototropique du carbonium cyclopentyl-1 cyclohexyle en carbonium cyclohexyl-1 cyclopentyle contrairement aux réactions de RITTER et de solvolysé.



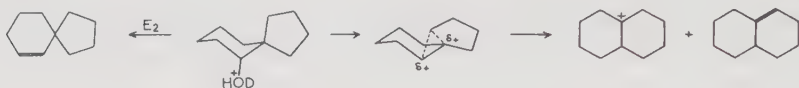
L'étude comparative des amines 1, 2, 3 et 4 permet surtout de dégager les phénomènes déterminant la structure des produits de la réaction. La proportion de produits non réarrangés est évidemment d'autant plus importante que la structure initiale est moins apte à se transposer ; ainsi obtient-on jusqu'à 65 % de produits spiranniques avec l'amine 3 en raison de la stabilité de la chaîne cyclohexanique adjacente. Mais l'extension de cycle devient très prépondérante lorsque cette chaîne comporte cinq éléments : l'amine 2 ne donne plus que 16 % de produits spiranniques. Avec les amines cyclohexaniques apparaît la régression de cycle qui contribue également à diminuer la proportion de produits non transposés ; l'amine 4 par exemple donne seulement 28 % de ces composés. Cette valeur est supérieure à la précédente mais il faut remarquer que la régression d'une chaîne cyclohexanique est moins aisée que l'extension d'une chaîne cyclopentanique (influence des tensions internes). Avec l'amine 1 les deux types de transposition sont favorisés et la quantité de produits non réarrangés est à nouveau très faible.

Les résultats obtenus permettent une étude des compétitions élimination/substitution au niveau des carboniums juxtacycliques et bicycliques tertiaires. Pour les intermédiaires I, II, III, IV, V et VI les rapports

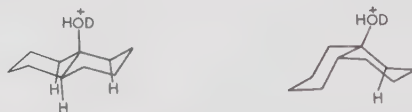


oléfines/alcool en milieu aqueux sont respectivement égaux à 20/40, 45/55, 65/35, 35/65, 40/60 et 50/50. On rend compte de ces valeurs en considérant que les carboniums cyclopentaniques et cycloheptaniques réagissent plus vite avec le solvant qu'ils ne se stabilisent en éliminant un proton ; au contraire, les carboniums cyclohexaniques moins stables donnent davantage de produits d'élimination.

Parallèlement à la désamination nitreuse nous avons envisagé la déshydratation d'alcools spiranniques, juxtacycliques et bicycliques. Le spiro[4, 5] décanol-6 5 déshydraté par des agents très électrophiles (trifluorure de bore, acide sulfurique, acide polyphosphorique, chlorure de zinc et acide paratoluènesulfonique) donne uniquement des produits d'extension de cycle, dont plus de 80 % de $\Delta 9(10)$ octaline. Les agents moins électrophiles (sulfate acide de potassium, acide borique et oxychlorure de phosphore) permettent la formation de spirène, de produits de régression et élèvent la proportion de $\Delta 1(9)$ octaline ; en particulier, POCl_3 donne 19 % de spiro[4, 5]décène-6, 42 % de $\Delta 1(9)$ octaline et seulement 36 % d'isomère $\Delta 9(10)$. Le seul mécanisme par carboniums ne peut expliquer l'ensemble de ces résultats ; comme pour l'amine 1 on doit faire intervenir concurremment ce mécanisme avec l'élimination $\text{E}2$ et le passage par un ion ponté intermédiaire. Ces dernières voies sont d'autant plus favorisées que l'agent de déshydratation est moins électrophile. Les déshydratations des spiro[4, 4]nonanol-1, spiro[4, 5]décanol-1 et spiro[5, 5]undécanol-1 s'accordent avec ces hypothèses.



L'étude des décalols-9 est significative. Sous l'action du chlorure de zinc, très électrophile, les deux isomères donnent le même mélange d'octalines contenant 80 % d'isomère $\Delta 9(10)$; l'ionisation est totale. Avec l'oxychlorure de phosphore, peu électrophile, l'alcool trans donne encore le même mélange, sa conformation offrant les mêmes possibilités que le carbonium correspondant ; mais l'alcool cis libère 80 % de $\Delta 1(9)$ octaline, l'élimination $\text{E}2$ ne pouvant se développer qu'à partir des atomes H en position 1. On note également, lors de la déshydratation du cyclopentyl-1 cyclohexanol,



que la transposition prototropique signalée plus haut est d'autant moins importante que le déshydratant utilisé est moins électrophile et, par conséquent, peu favorable à la formation initiale du carbonium cyclohexanique.

Nous avons terminé ce travail par une étude comparative de la désamination et des autres réactions acidocatalysées réalisées sur des substrats de même structure : déshydratation, solvolysé, réaction de RITTER, etc... On constate que la première donne une plus grande variété de produits avec des répartitions parfois très différentes. Ces différences sont dues à la

nature particulière de la liaison C-N, moins solide que la liaison C-O et autorisant de ce fait plus de possibilités. En particulier, elle permet le développement de mécanismes concertés et la formation de structures par ailleurs peu favorisées.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. CHRISTOL et G. SOLLADIE - Bull. Soc. chim., sous presse
- (2) H. CHRISTOL et R. VANEL - Résultats inédits.
- (3) H. CHRISTOL et C. ARNAL - Résultats inédits.
- (4) H. CHRISTOL et J. COT - Bull. Soc. chim., 1959, 1445.
- (5) N.D. ZELINSKI et N.V. ELAGINA - Compt. rend. Acad. Sci. URSS, 1945, 49, 568.
- (6) M. MOUSSERON, R. JACQUIER et H. CHRISTOL - C.R. Acad. Sci., 1954, 239, 1085.
M. MOUSSERON, R. JACQUIER et H. CHRISTOL - Bull. Soc. chim., 1957, 346.
- (7) R.C. WALTER - J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 5185.
- (8) J. COT - Thèse, Montpellier, 1958.
- (9) W. HUCKEL et K.D. THOMAS - Ann. Chem., 1961, 645, 177.
W. HUCKEL et K.D. THOMAS - Ann. Chem., 1963, 96, 2514.
- (10) P.A. SMITH, D.R. BAER et S.N. EGE - J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 4564.
- (11) A. STREITWIESER - J. org. Chem., 1957, 22, 861.
- (12) B.E. Mc CASLAND - J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 2293.
- (13) W. HUCKEL, W. TAPPE et G. LEGUTKE - Ann. Chem., 1940, 543, 191.
- (14) W.G. DAUBEN, R.C. TWEIT et C. MANNERSKANTZ - J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 4420.
- (15) W.G. DAUBEN, R.C. TWEIT et R. Mc LEAN - J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 48.
- (16) A.C. COPE, J.M. GRISAR et P.E. PETERSON - J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 4299.
- (17) H. CHRISTOL et R. VANEL - C.R. Acad. Sci., 1965, 21, 5590.
- (18) R. JACQUIER et H. CHRISTOL - Bull. Soc. chim., 1954, 556.
H. CHRISTOL, R. JACQUIER et M. MOUSSERON - Bull. Soc. chim., 1957, 1027.
- (19) P.A. NARO et J.A. DIXON - J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 1681.
- (20) A.P. KRAPCHO et M. BENSON - J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 1036.

- (21) P.A. PLATTNER et J. HULSTKAMP - *Helv. chim. Acta.*, 1944, 27, 211.
- (22) S.S. NAMETKIN et M.A. VOLODINA - *Zhur. obschei. Khim.*, 1951, 21, 331.
- (23) G.J. KARABATSOS, J.M. CORBETT et K.L. KROMEL - *J. org. Chem.*, 1965, 30, 689
- (24) T. COHEN et E. JANKOWSKI - *J. amer. chem. Soc.*, 1964, 86, 4217.
- (25) A. STREITWIESER et C.E. COVERLADE - *J. amer. chem. Soc.*, 1959, 81, 4275.
- (26) M.S. SILVER - *J. amer. chem. Soc.*, 1961, 83, 3482.
M.S. SILVER - *J. org. chem.*, 1963, 28, 1686.
- (27) D. GAGNAIRE - *Bull. Soc. chim.*, 1960, 1813.
- (28) E.H. WHITE et F.W. BACHELOR - *Tétrahedron Letters*, 1965, 77.
- (29) H.C. BROWN, R.S. FLETCHER et R.B. JOHANNESSEN - *J. amer. chem. Soc.*, 1951, 73, 212.
- (30) E.D. HUGUES et C.K. INGOLD - *J. chem. Soc.*, 1935, 232.
- (31) W.G. DAUBEN, O. ROHR, A. LABBAUF et F.D. ROSSINI - *J. phys. chem.* 1960, 64, 283.
- (32) W. HUCKEL et R. KUPKA - *Chem. Ber.*, 1956, 89, 1694.
- (33) R. CRIEGEE et H. VOGEL - *Chem. Ber.*, 1951, 84, 215
- (34) N.L. ALLINGER - *J. org. Chem.*, 1956, 21, 915.
N.L. ALLINGER et J.L. COKE - *J. amer. chem. Soc.*, 1960, 82, 2553.
- (35) R. KOTANI - *J. org. Chem.*, 1965, 30, 350.
- (36) R. CRIEGEE, A. KERCKOW et H. ZINKE - *Chem. Ber.*, 1955, 88, 1878.
- (37) S. DEV. *J. Indian chem. Soc.*, 1955, 32, 325.
- (38) R. MAYER et W. TOPELMANN - *Chem. Ber.*, 1958, 91, 1764.
- (39) N.L. ALLINGER et V.B. ZALKOW - *J. amer. chem. Soc.*, 1961, 83, 1144.
- (40) R.B. TURNER - *J. amer. chem. Soc.*, 1952, 74, 2118.
- (41) H.C. BROWN, J.H. BREWSTER et H. SHECHTER - *J. amer. chem. Soc.*, 1954, 76, 467
- (42) W. HUCKEL, R. DANNEEL, A. SCHWARTZ et A. CERCCKE - *Ann. Chem.*, 1929, 474, 121
- (43) R.B. TURNER et R.H. GARNER - *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, 1424.
- (44) V.J. TRAYNELIS, W.L. HERGENROTHER, H.T. MANSON et J.A. VALICENTI. *J. org. Chem.*, 1964, 29, 123.
- (45) A.P. KRAPCHO, J.E. MC CULLOGH et K.V. NAHABEDIAN - *J. org. Chem.*, 1965, 30, 139.
- (46) L.M. JACKMAN - *Applications of N.M.R. in Organic Chemistry*, Pergamon Press, (1959).
- (47) R.D. SANDS et D.G. BOTTERON - *J. org. Chem.*, 1963, 28, 2690.
- (48) L. CONDAL-BOSCH - *J. chem. Educ.*, 1964, 41, A 235.
- (49) G. PAYNE et C. SMITH - *J. org. Chem.*, 1957, 22, 1680.
- (50) L. REGGEL, R.A. FRIEDEL et I. WENDER - *J. org. Chem.*, 1957, 22, 891.

- (51) J.R. DURLAND et H. ADKINS - J. amer. chem. Soc., 1939, 61, 429.
- (52) A.J. BIRCH et R. ROBINSON - J. chem. Soc. 1944, 501.
- (53) D.S. GREIDINGER et D. GINSBURG - J. org. Chem., 1957, 22, 1406.
- (54) M.B. TUROVA-POLLAK, I.E. SOSNINA et E.G. TRESHCHOVA - Zhur. obschei Khim., 1953, 23, 1111.
- (55) R. CRIEGEE, E. VOGEL et H. HOGER - Chem. Ber., 1952, 85, 144.
- (56) H.C. COPE, R.J. COTTER et G.G. ROLLER - J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 3594.
- (57) W.G. DAUBEN, E.C. MARTIN et G.J. FONKEN - J. org. Chem., 1958, 23, 1205.
- (58) D.J. CRAM et H. STEINBERG - J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 2753.
- (59) J.F. TINKER - J. org. Chem., 1951, 16, 1417.
- (60) B. TCHOUBAR - Bull. Soc. chim. 1949, 169.
- (61) W. HUCKEL et L. SCHNITZSPAHN - Ann. Chem., 1933, 505, 274.
- (62) S. DEV - J. Indian chem. Soc., 1954, 31, 1.
- (63) D.R. HILL et R.T. CONLEY - J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 645.
- (64) W. TREIBS et M. MUHLSTAEDT - Chem. Ber., 1954, 87, 407.
- (65) J.A. BERTON - "Molecular Rearrangements". Ed. P. DE MAYO Interscience Publisher, Wiley, N-Y, 1963.
- (66) G. PHILIPPE - Thèse, Montpellier, 1963.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
CHAPITRE I	11
Désamination nitreuse de la spiro[4, 5]décanamine-6	11
1 - Réaction avec l'acide nitreux	11
2 - Etude théorique	13
3 - Etude qualitative et identification des produits de désamination	15
4 - Déshydratation des alcools de désamination	17
5 - Etude quantitative	22
6 - Oxydation d'alcools tertiaires	30
CHAPITRE II	33
1 - Désamination nitreuse de la spiro 4, 4 nonanamine-1	33
A - Réaction avec l'acide nitreux	33
B - Etude théorique	34
C - Etude qualitative	35
D - Déshydratation des alcools de désamination	37
E - Etude quantitative	38
2 - Désamination nitreuse de la spiro 4, 5 décanamine-1	40
A - Réaction avec l'acide nitreux	40
B - Etude théorique	41
C - Etude qualitative	42
D - Déshydratation du spiro 4, 5 décanol-1	44
E - Etude quantitative	45
3 - Désamination nitreuse de la spiro 5, 5 undécanamine-1 ...	47
A - Réaction avec l'acide nitreux	47
B - Etude théorique	48
C - Etude qualitative	49

	Pages
D - Déshydratation des alcools de désamination	52
E - Etude quantitative	56
CHAPITRE III	58
1 - Etude comparée des amines <u>1</u> , <u>2</u> , <u>3</u> et <u>4</u>	58
A - Influence du cycle fonctionnel	58
B - Influence du cycle adjacent	59
C - Réactivité des carboniums tertiaires	60
2 - Etude comparée de la désamination nitreuse avec les autres réactions acidocatalysées	62
3 - Conclusion	64
PARTIE EXPERIMENTALE	67
PREMIERE PARTIE	69
Désamination nitreuse de la spiro 4,5 décanamine-6	69
DEUXIEME PARTIE	87
1 - Désamination nitreuse de la spiro 4,4 nonanamine-1	87
2 - Désamination nitreuse de la spiro 4,5 décanamine-1	93
3 - Désamination nitreuse de la spiro 5,5 undécanamine-1	99
CONCLUSION	105
BIBLIOGRAPHIE	111

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.
APPLICATIONS A L'ANALYSE CONFORMATIONNELLE.

Vu et approuvé
Montpellier, le 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Vu
et Permis d'imprimer :
Montpellier, le 25 Février 1966
Le Recteur de l'Académie de Montpellier

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO - OFFSET

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 102

1966

